THESE de DOCTORAT D'ETAT

ès Sciences Physiques

présentée
à l'Université Pierre et Marie Curie
- Paris VI -

par M. *Gérard BOLBACH*

pour obtenir le grade de DOCTEUR ès SCIENCES

Sujet de la thèse :

Contribution à l'étude de la chimisorption des halogènes à bas taux de recouvrement sur différentes surfaces de métaux de transition 4d (Nb, Mo) et 5d (Ta et W)

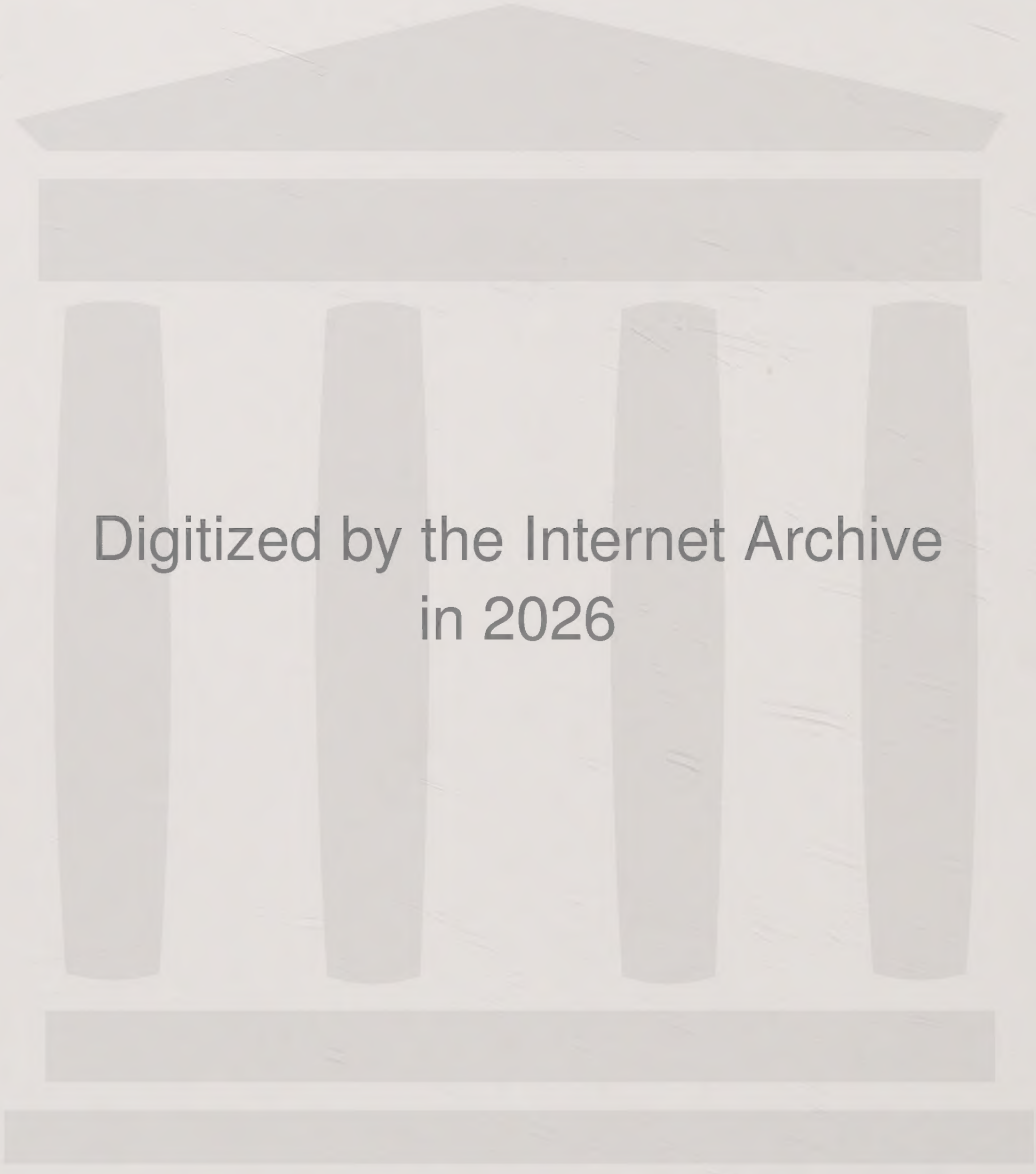
soutenue le 26 Mai 1982

devant le jury composé de :

M. J. OUDAR	Président
M. R. BOTTER	Examinateur
M. A. CASSUTO	Examinateur
M. M. COTTIN	Examinateur
Mme M.C. DESJONQUERES	Examinateur
M. B. DUBOIS	Examinateur
M. M. DUQUESNE	Examinateur

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA CHIMISORPTION DES HALOGENES A BAS TAUX DE RECOUVREMENT SUR DIFFERENTES SURFACES DE METAUX DE TRANSITION 4d (Nb, Mo) et 5d (Ta, W)

Gérard BOLBACH


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543515_0019

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire Curie, sous la direction de M. M. COTTIN, Directeur de Recherche au CNRS, auquel je tiens à exprimer ici ma profonde reconnaissance pour son aide constante et pour la sympathique ambiance qu'il fait régner dans le groupe de Spectrométrie de masse.

Je tiens à remercier tout particulièrement M. J.C. BLAIS sans qui ce travail n'aurait pu aboutir. Son aide permanente et efficace, son amitié, m'ont été très précieuses tout au long de ce travail.

J'adresse mes respectueux remerciements à Messieurs les Professeurs M. DUQUESNE, J. OUDAR et B. DUBOIS pour l'honneur qu'ils me font en s'intéressant à mon travail.

Monsieur R. BOTTER a accepté d'être mon parrain au CNRS. Je le remercie très vivement de l'appui et des encouragements qu'il m'a toujours prodigués.

Mes remerciements vont également à M. A. CASSUTO, qui a accepté de faire partie de mon jury.

Je remercie Mme M.C. DESJONQUERES d'avoir bien voulu juger ce travail. Je la remercie également, ainsi que M. D. SPANJAARD, pour

les nombreuses et très utiles discussions que nous avons eues au sujet de la théorie de la chimisorption, et pour l'interprétation de mes résultats.

Je suis reconnaissant à M. A. MASSON pour les précieux conseils qu'il m'a donnés au début de ce travail et pour les fructueuses discussions que nous avons eues.

Mes remerciements et mon amitié vont également à M. A. BRUNOT et M. A. MARILIER pour leur aide précieuse lors de la conception et de la réalisation de l'ensemble de l'appareillage.

Il m'est agréable de remercier ici M. R. LEROU, M. G. KNOERR et Mme M.F. LANCASTRE de leur amical et précieux concours. Je remercie enfin tous les autres membres du Laboratoire Curie.

Plan

INTRODUCTION 1

Bibliographie 10

Chapitre I. LE PHENOMENE DE DESORPTION THERMIQUE 13

I.1. Grandeurs physiques atteintes dans une expérience de désorption thermique 15

I.1.A. Désorption thermique isotherme 16
I.1.B. Désorption thermique programmée 17

I.2. Approche théorique de la durée de vie d'un adatome sur une surface 18

I.2.A. Adsorption localisée 18
I.2.B. Adsorption délocalisée 20
I.2.C. Théories et expériences 22

I.3. Désorption des halogènes 24

I.3.A. Désorption sous forme d'ions 24
I.3.B. Désorption sous forme de monohalogénures 26

Bibliographie 29

Chapitre II. METHODES EXPERIMENTALES ET APPAREILLAGE 31

II.1. Méthodes expérimentales 32

II.1.A. Obtention des cinétiques de désorption 32

a) Flux de désorption des ions négatifs halogènes 33
b) Recouvrement de la surface par un faisceau pulsé d'ions positifs 34
c) Avantages et problèmes liés à l'utilisation d'un faisceau d'ions positifs. 36

II.1.B. Caractérisation des surfaces 40

a) Diffraction d'électrons lents (DEL) 40
b) Spectroscopie Auger (SEA) 40
c) Durées de vie et travaux de sortie 41

II.2. Dispositif expérimental 41

II.2.A. Premier étage 42

II.2.B. Second étage 42

a) Porte échantillon et système de chauffage 42
b) Analyse et détection des ions négatifs 46
c) Ensemble de caractérisation des surfaces par DEL et SEA. 49

II.2.C. Système de pompage 50

II.3. Elaboration et préparation des monocristaux 50

II.4. Analyse des cinétiques de désorption 51

II.4.A. Méthode d'échantillonnage 51
II.4.B. Méthode d'intégration. 53

Bibliographie 55

Chapitre III. RESULTATS EXPERIMENTAUX 57

III.1. Cinétiques de désorption 58

III.2. Nettoyage et caractérisation des surfaces 61

III.2.A. Nettoyage et caractérisation à la température ambiante par DEL et SEA 61

a) Elimination du carbone 62
b) Elimination de l'oxygène 62

III.2.B. Caractérisation des surfaces à haute température (1700-2400 K) 69

a) Mesure de la durée de vie des halogènes 69
b) Mesure du travail de sortie électronique des surfaces. 73

III.3. Paramètres de désorption des halogènes 77

III.3.A. Durées de vie 77

III.3.B. Energies de liaison et facteurs pré-exponentiels 80

Bibliographie 87

Chapitre IV. DISCUSSION 89

IV.1. Discussion des résultats expérimentaux. Comparaison avec la littérature 90

IV.1.A. Durées de vie des halogènes 90

IV.1.B. Energies de liaison et facteurs pré-exponentiels des halogènes. 91

IV.2. Interprétation des résultats 94

V.2.A. Facteurs pré-exponentiels 94

V.2.B. Energies de liaison 98

Bibliographie 107

Chapitre V. CONCLUSION 110

ANNEXE 114

Diffusion d'ions implantés au voisinage d'une surface

INTRODUCTION

Les quinze dernières années ont connu un développement très important des études consacrées aux propriétés des surfaces solides ainsi qu'aux phénomènes physico-chimiques se produisant lorsque des atomes ou des molécules recouvrent complètement ou en partie ces surfaces (adsorption).

Du point de vue expérimental, ce développement est lié aux progrès réalisés dans le domaine de l'ultra-vide et à l'avancement de certaines disciplines, telles que la métallurgie et, plus généralement, la science des matériaux, qui permettent actuellement de disposer de monocristaux de très haute pureté, dont les surfaces peuvent être caractérisées tant du point de vue propreté que du point de vue cristallographique (1,2). Un grand nombre de méthodes (2) permettent d'étudier expérimentalement les propriétés structurales (diffraction d'électrons lents, microscopie à effet de champ...), les propriétés vibrationnelles (spectroscopie infrarouge) et électroniques (spectroscopie de photoélectrons dans le domaine ultraviolet et X...) des surfaces propres ou partiellement recouvertes par un type donné d'adatomes.

Certaines de ces méthodes ont permis de mettre en évidence, sur des surfaces propres, une relaxation des atomes de surface qui implique, soit une simple variation du paramètre cristallin, soit une réorganisation des atomes par rapport au plan idéal attendu (reconstruction de surface) (3). Dans le cas des métaux de transition, il a été montré (4) que la densité d'états électroniques des surfaces propres pouvait présenter pour des plans de moindre densité un état localisé spécifique.

Cependant, les études effectuées sur des surfaces solides ont porté, le plus souvent, sur le phénomène d'adsorption. Lorsque le nombre d'atomes ou de molécules adsorbés (adatomes ou admolécules) est voisin du nombre d'atomes de la surface (typiquement 10^{15} atomes/cm^2), il a été observé que les adparticules formaient des structures périodiques coïncidant ou non avec la structure de la surface. Dans le cas où les adparticules sont fortement liées à la surface (particules chimisorbées), il peut également se produire une réorganisation de la surface métallique, conduisant à la formation de composés constitués d'atomes du métal et d'atomes initialement adsorbés (5). Pour des taux de recouvrement élevés (typiquement 10^{14} à 10^{15} adatomes/cm^2), la structure électronique et vibrationnelle des couches adsorbées peut être étudiée par les mêmes méthodes que celles utilisées pour des surfaces propres (2,6,7) ; ces phénomènes d'adsorption peuvent être étudiés également en cassant la liaison des adparticules avec la surface, c'est-à-dire en observant le phénomène de désorption (2).

Lorsque le nombre d'adatomes devient beaucoup plus petit que le nombre d'atomes de surface (conditions de faible taux de recouvrement), on se rapproche du cas idéal de l'interaction entre un adatome unique et une surface. L'étude de ce cas idéal constitue une étape élémentaire dans la connaissance des phénomènes d'adsorption, notamment elle permet une approche théorique plus facile de la liaison entre une surface métallique et un type donné d'adatome, puisque les interactions latérales entre adatomes peuvent être ignorées. Malheureusement, les méthodes expérimentales utilisées pour l'étude des surfaces propres et des surfaces présentant un taux de recouvrement élevé sont le plus souvent inadaptées aux études d'adsorption à faible taux de recouvrement ; ces dernières sont généralement effectuées à l'aide de méthodes de désorption, qui ne donnent accès qu'à un nombre très restreint de paramètres, tels que la durée de vie moyenne et l'énergie de liaison de l'adatome sur la surface.

Depuis une dizaine d'années, notre laboratoire s'est intéressé à un processus particulier de désorption : l'ionisation négative de surface. Un atome X, adsorbé sur une surface métallique à haute température, peut quitter la surface sous forme d'ion négatif X^- ou d'atome neutre X. Un premier travail, réalisé par J.C. Blais (8), a été consacré à l'étude du

degré d'ionisation négative de surface, $\alpha = J_-/J_o$, J_- et J_o étant respectivement les flux de désorption de l'espèce X sous forme d'ions négatifs et d'atomes neutres. En utilisant une technique originale, J.C. Blais a pu étudier, notamment pour de nombreux éléments (halogènes, Au, S, Se, Te) adsorbés sur différents types de surfaces (tantale, carbure de tantale...), l'influence de paramètres comme l'électroaffinité de l'adatome, le travail de sortie électronique et la température de la surface sur le degré d'ionisation ; la détermination expérimentale de ces degrés d'ionisation a permis à J.C. Blais de vérifier la Loi de Saha-Langmuir, loi qui est établie théoriquement en supposant un équilibre thermodynamique dans un plasma constitué par des électrons du métal, des ions négatifs et des atomes neutres. Cependant, les mécanismes élémentaires de l'ionisation négative de surface sont encore inconnus ; notamment, on ne connaît ni l'état de charge de l'adatome, ni la variation de cet état de charge lorsque l'adatome quitte la surface. Ce problème nous a conduit tout naturellement à nous intéresser à la nature de la liaison entre un adatome et une surface, dans le cas particulier de la chimisorption des halogènes sur les métaux de transition réfractaires, cas pour lequel le phénomène d'ionisation négative de surface est très marqué.

La chimisorption des halogènes est actuellement très mal connue. Ceci est dû notamment aux difficultés expérimentales inhérentes à l'emploi d'éléments très corrosifs. Au début de ce travail, le nombre de publications concernant l'adsorption des halogènes sur les métaux de transition n'excédait pas une dizaine, alors que ce nombre était de plusieurs centaines pour d'autres adatomes comme l'hydrogène, l'azote, l'oxygène ou le soufre. Par ailleurs, comme nous allons le voir, le traitement théorique de la liaison entre un halogène et une surface est délicat. D'une manière générale, lorsqu'un atome arrive au voisinage d'une surface (Fig. 1), le passage d'électrons par effet tunnel entre l'atome et la surface a pour conséquence de déplacer et d'élargir les niveaux électroniques de valence de l'atome isolé (9). Les différents niveaux de l'adatome peuvent être décrits par une densité d'états $\rho_a(\varepsilon)$, dont l'occupation dépend de sa position relative par rapport au niveau de Fermi du métal. Cette occupation va définir également l'état de charge de l'adatome. Le transfert possible d'un électron supplémentaire vers l'adatome laisse prévoir des effets de répulsion intra-atomique de Coulomb sur celui-ci ; il faudra

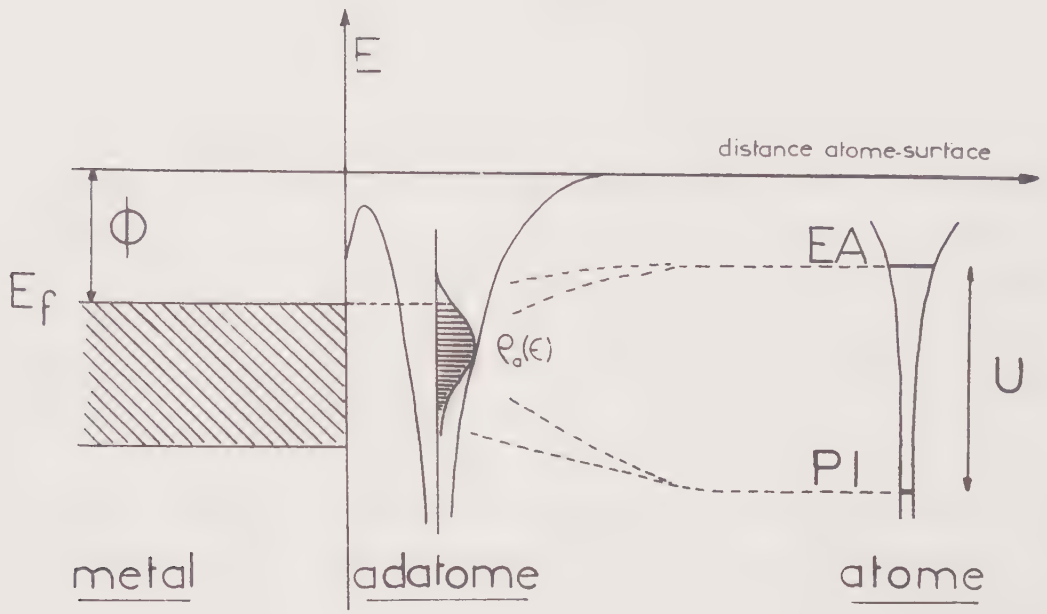


Figure 1

Déplacement et élargissement des niveaux du potentiel d'ionisation PI et de l'électroaffinité EA d'un atome en interaction avec une surface métallique.

donc prendre en compte, comme dans toute liaison, les interactions mutuelles entre électrons, c'est à dire les effets de corrélation. Le traitement de ces effets de corrélation constitue d'ailleurs une des difficultés majeures rencontrées dans toute approche théorique de la liaison de chimisorption, que cette approche soit dérivée des modèles issus de la physique des solides (9,10) ou de la chimie quantique (11).

Les halogènes sont les éléments du tableau périodique qui possèdent le niveau d'électroaffinité le plus élevé (EA(F) = 3,4 eV, EA(Cl) = 3,6 eV, EA(Br) = 3,36 eV, et EA(I) = 3,06 eV) ; ils possèdent, de plus, un potentiel d'ionisation élevé (PI(F) = 17,4 eV, PI(Cl) = 13,1 eV, PI(Br) = 11,8 eV et PI(I) = 10,45 eV). Bien que l'on ne sache pas précisément comment ces niveaux (EA et PI) sont déplacés et élargis au voisinage d'une surface, on peut penser que :

. la proximité du niveau d'électroaffinité de l'halogène et du niveau de Fermi du métal (typiquement 4,5 eV par rapport au niveau du vide pour un métal de transition) pourrait entraîner un transfert de charge important de la surface vers l'halogène. Lang et Williams (12) ont analysé les caractéristiques générales de la liaison de chimisorption pour des adatomes tels que Li et Cl dans le cas d'un métal normal. Ces auteurs ont montré que les résonances des niveaux 2s de Li et 3p de Cl se trouvaient respectivement au-dessus et en dessous du niveau de Fermi, ce qui laisse présager un type d'adsorption ionique positif pour Li et négatif pour Cl.

. l'énergie intra-atomique de Coulomb sur l'atome libre, U = PI - EA, étant très élevée (U(F) = 14 eV, U(Cl) = 9,5 eV, U(Br) = 8,5 eV et U(I) = 7,45 eV), il faut s'attendre, même au voisinage de la surface où l'écart des niveaux PI et EA est plus réduit, à ce que les effets de corrélation soient importants. Il faut noter que la principale difficulté pour traiter en mécanique quantique les ions négatifs isolés provient également de ce que les effets de corrélation sont très importants et qu'en général de tels effets ne peuvent être traités complètement dans un schéma Hartree-Fock (13).

A cause des particularités que nous venons de souligner, l'étude expérimentale de la liaison de chimisorption des halogènes présente un grand intérêt du point de vue théorique. De plus cette étude, complémentaire de celles déjà effectuées sur des éléments voisins dans le tableau

périodique, doit permettre de dégager pour une série telle que N, O et F des tendances qui devraient se révéler très utiles pour l'approche théorique de la liaison de chimisorption.

A ce jour, les études expérimentales concernant la chimisorption des halogènes sur les métaux de transition (14,53) ont, dans leur grande majorité, été réalisées pour des taux de recouvrement élevés ; ces études ont porté principalement sur la formation de différents types de surstructures (16,21,25-27,30,33-38,40-45,47,49,51-53), ainsi que sur la variation du travail de sortie de la surface avec le taux de recouvrement (15,17,18,25,26,33,35-38,45,47,49). Il a pu être montré notamment que les interactions latérales entre adatomes de chlore jouaient un rôle aussi important que le potentiel périodique de surface pour fixer la position du site d'adsorption (38). Les études relatives à la variation du travail de sortie montrent que sur les faces (100) et (111) des métaux de transition de structure cubique centrée, le travail de sortie de la surface augmente généralement avec le taux de recouvrement en chlore ou en brome ; ces études indiquent par contre que, pour la face (110), le travail de sortie diminue avec le taux de recouvrement. Les variations de travaux de sortie observées pour ces différentes faces ont été interprétées par Sargood et col. (18) à partir de trois facteurs : le transfert de charge entre l'halogène et la surface, la modification de la distribution de charges due à la plus ou moins grande rugosité de la surface, et enfin la polarisation de l'halogène dans le champ électrique externe du métal. Les études sur la structure électronique du système halogène-surface (32,39) sont peu nombreuses, et souvent trop incomplètes pour qu'il soit possible d'en déduire des informations précises, en particulier sur l'état électronique des halogènes.

A faible taux de recouvrement, le seul paramètre de la liaison véritablement accessible à l'expérience est, comme nous l'avons déjà souligné, l'énergie de liaison ; cette caractérisation par un seul paramètre implique que seule une étude systématique, portant à la fois sur la nature de l'adatome et sur la nature et l'orientation de la surface, permettrait de préciser la nature exacte de la liaison. Jusqu'à présent, l'énergie de liaison des halogènes sur des métaux de transition n'a été déterminée que pour un nombre restreint de systèmes (F/Mo (20), Pt (54) ; Cl/Mo (20), Ta (22), W (29,33,38,40,47), Re (50), Pd, Pt (36), Ag (25,27,46), Cu (25) ;

Br/Mo (20), Au (37), W (40), V (41)), et n'a fait l'objet d'aucune étude vraiment systématique.

Nous nous sommes donc attachés plus particulièrement dans ce travail à déterminer l'énergie de liaison des halogènes F, Cl et Br, sur les faces (110), (100) et (111) du niobium, du molybdène, du tantale et du tungstène. Cette triple étude systématique devrait permettre de déterminer l'influence sur la liaison de chimisorption de :

. la *nature de l'halogène* : F, Cl et Br correspondent à un remplissage identique à 5 électrons des orbitales 2p, 3p et 4p, et sont caractérisés par une tendance à capter plus ou moins facilement un électron supplémentaire pour former une liaison (échelle d'électronégativité). On peut s'attendre par ailleurs à ce que les effets de corrélation soient plus importants en passant du brome au fluor.

. la *nature de la surface* : les quatre métaux, Nb et Mo d'une part, Ta et W d'autre part, respectivement voisins dans les deuxième et troisième séries de transition, ont une structure cubique centrée ; le paramètre cristallin a de Nb et Ta, qui est de l'ordre de 3,30 Å, est supérieur à celui de Mo (a = 3,14 Å) et de W (a = 3,16 Å). Leurs propriétés électroniques essentielles reposent sur l'existence d'une bande étroite, due aux électrons d relativement localisés autour du noyau (55) ; pour Mo et W cette bande est à moitié remplie, mais elle l'est un peu moins pour Nb et Ta.

. l'*orientation de la surface*. La face (110) correspond à l'échelle atomique à celle présentant la plus grande densité atomique (Fig. 2) ; chaque atome de surface possède 6 premiers voisins et 4 seconds voisins (en volume, chaque atome a 8 premiers voisins et 6 seconds voisins). Les faces (100) et (111) sont des faces de plus faible densité atomique ; les atomes de surface ont respectivement 4 premiers et 4 seconds voisins, 4 premiers et 3 seconds voisins. En parlant en terme de liaisons coupées, un atome sur une face (110) offre moins de liaisons disponibles à un adatome qu'un atome sur une face (100) ou (111). Ce raisonnement simple suggère qu'un adatome est moins lié sur une face (110) que sur une face

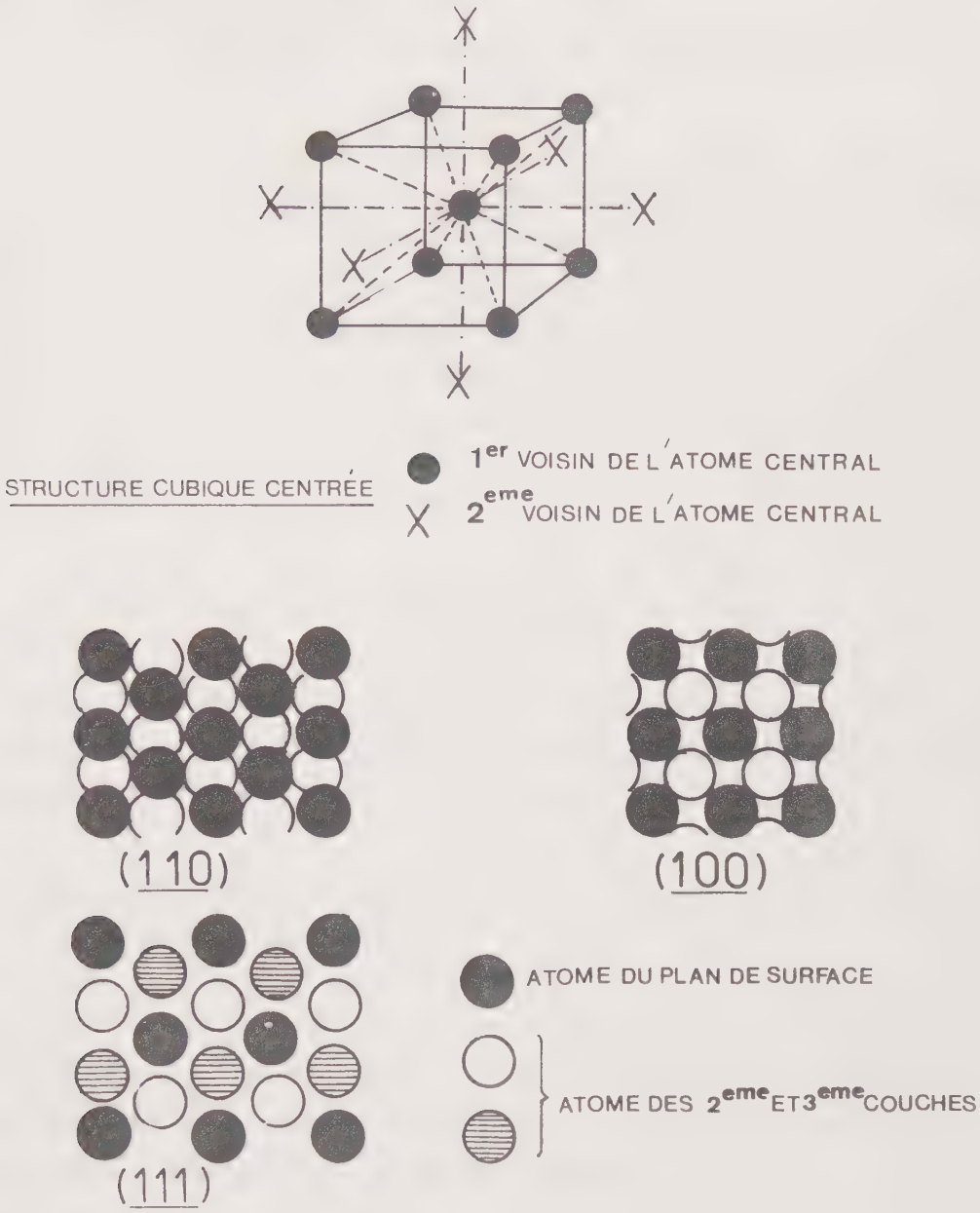


Figure 2

Structures des faces (110), (100) et (111) d'un cristal cubique centré

(100) ou (111). Du point de vue des propriétés électroniques (4), la face (110) présente une densité d'états locale très proche de celle rencontrée dans le volume ; par contre, les faces (100) et (111) présentent la particularité de posséder un pic très marqué juste en dessous du niveau de Fermi (état de surface).

La méthode de désorption thermique utilisée pour cette étude nous a permis de déterminer, dans une gamme de températures étendue, généralement comprise entre 1700 K et 2300 K, la durée de vie des halogènes en surface. Ces mesures, qui permettent d'accéder à l'énergie de liaison des halogènes, apportent en outre des informations sur la mobilité de l'adatome sur la surface et donc, plus généralement, sur l'échange d'énergie entre l'adatome et le substrat.

Le plan adopté dans ce mémoire est le suivant :

Dans le chapitre I, nous décrirons les phénomènes ainsi que les grandeurs physiques qui interviennent dans une expérience de désorption thermique.

Dans le chapitre II, nous décrirons les méthodologies ainsi que le dispositif expérimental utilisés.

Dans le chapitre III, nous nous attacherons à définir les conditions expérimentales permettant d'obtenir des surfaces propres, et nous donnerons les résultats expérimentaux concernant la durée de vie et l'énergie de liaison des adatomes halogènes.

Dans le chapitre IV, nous tenterons d'interpréter les principaux résultats de ce travail, avant de conclure dans le chapitre V.

Bibliographie

(1) J. TOUSSET, Le Vide 194 (1978) 201.

(2) Un grand nombre de ces méthodes sont décrites dans le livre "Experimental Methods in Catalytic Research", Vol. III, édité par R.B. ANDERSON et P.T. DAWSON, Academic Press (1976).

(3) G.E. RHEAD, dans "Electronic Structure and Reactivity of Metal Surfaces", édité par E.G. DEROUANE et A.A. LUCAS, Nato Advanced Series Institutes Series : B Physics, Vol. 16, Plenum Press (1976).

(4) M.C. DESJONQUERES, Ecole d'Hiver sur la Physico-chimie des Surfaces, Les Houches (1978).

(5) J. OUDAR, La Chimie des Surfaces, P.U.F. (1973).

(6) J. LECANTE, Ecole d'Hiver sur la Physico-chimie des Surfaces, Les Houches (1978).

(7) J.C. BERTOLINI et J. ROUSSEAU, Annales de Physique 5 (1980) 115.

(8) J.C. BLAIS, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1977).

(9) S.K. LYO et R. GOMER, dans "Interaction on Metal Surfaces", édité par R. GOMER, Topics in Applied Physics, Vol. 4, Springer Verlag (1975).

(10) T.B. GRIMLEY, dans "The Nature of the Surface Chemical Bond", édité par T.N. RHODIN et G. ERTL, North-Holland Publishing Company (1978) p. 1-48.

(11) R.P. MESSMER, dans "The Nature of the Surface Chemical Bond", édité par T.N. RHODIN et G. ERTL, North-Holland Publishing Company (1978) p. 51-108.

(12) N.D. LANG et A.R. WILLIAMS, Phys. Rev. Lett. 37 (1976) 212.

(13) H. MASSEY, Negative Ions, Cambridge University Press (1976).

(14) B. McCARROL, J. Chem. Phys. 47 (1967) 5077.

(15) D.L. FEHRS et R.E. STICKNEY, Surf. Sci. 17 (1969) 298.

(16) J.J. LANDER et J. MORISSON, Surf. Sci. 17 (1969) 469.

(17) C.W. JOWETT et B.J. HOPKINS, Surf. Sci. 22 (1970) 392.

(18) A.J. SARGOOD, C.W. JOWETT et B.J. HOPKINS, Surf. Sci. 22 (1970) 343.

(19) T. SMITH, J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 1398.

(20) M.D. SCHEER, R. KLEIN et J.D. McKINLEY, Surf. Sci. 30 (1972) 251.

(21) N.R. AVERY, Surf. Sci. 43 (1974) 1011.

(22) B. WEBER, J.L. PHILIPPART et A. CASSUTO, Surf. Sci. 52 (1975) 311.

(23) K. FAULIAN et E. BAUER, Phys. Lett. 54 A (1975) 313.

(24) G.R. FLOYD et R.M. PRINCE, Surf. Sci. 59 (1976) 631.

(25) P.J. GODDARD et R.M. LAMBERT, Surf. Sci. 67 (1977) 180.

(26) W. ERLEY et H.W. WAGNER, Surf. Sci. 66 (1977) 371.

(27) Y.Y. TU et J.M. BLAKELY, J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978) 563.

(28) A.J. MACHIELS et D.R. OLANDER, Surf. Sci. 65 (1977) 325.

(29) B. BIEDERMANN et H.W. WASSMUTH, Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surfaces (Vienne, 1977), 1097.

(30) K. FAULIAN et E. BAUER, Surf. Sci. 70 (1978) 271.

(31) J.L. PHILIPPART, J.Y. CARADEC, B. WEBER et A. CASSUTO, J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 162.

(32) A.K. BHATTACHARYA, J.Q. BROUGHTON et D.L. PERRY, J. Chem. Soc. Faraday Trans. J. 4 (1979) 850.

(33) G.G. PRICE, K.J. RAWLINGS et B.J. HOPKINS, Surf. Sci. 85 (1979) 379.

(34) E. BERTEL, K. SCHWAHA et F.P. NETZER, Surf. Sci. 83 (1979) 439.

(35) P.A. DOWBEN et R.G. JONES, Surf. Sci. 84 (1979) 449, et Surf. Sci. 88 (1979) 331 et 348.

(36) W. ERLEY, Surf. Sci. 94 (1980) 281.

(37) E. BERTEL et F.P. NETZER, Surf. Sci. 97 (1980) 409.

(38) F. BONCZEK, T. ENGEL et E. BAUER, Surf. Sci. 94 (1980) 57, et Surf. Sci. 97 (1980) 595.

(39) F.P. NETZER, E. BERTEL et J.A.D. MATTHEW, Solid State Communications 33 (1980) 519.

(40) K.J. RAWLINGS, G.G. PRICE et B.J. HOPKINS, Surf. Sci. 100 (1980) 289.

(41) P.W. DAVIES et R.M. LAMBERT, Surf. Sci. 95 (1980) 571.

(42) P.H. CITRIN, P. EISENBERGER, et R.C. HEWITT, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 1948.

(43) H.H. FARRELL, Surf. Sci. 100 (1980) 613.

(44) V. BARDI, G. ROVIDA, Proc. 4th Int. Conf. on Solid Surfaces and 3rd European Conf. on Surface Science (Cannes, 1980) 325.

(45) M. KISTON et R.M. LAMBERT, Surf. Sci. 100 (1980) 368.

(46) M.A. MARBROW et R.M. LAMBERT, Surf. Sci. 71 (1978) 107.

(47) H.M. KRAMER et E. BAUER, Surf. Sci. 107 (1981) 1.

(48) H.H. BRONGERSMA, G.C.J. VAN DER LIGT et G. ROUWELER, Philips J. Res. 36 (1981) 1.

(49) N.D. SPENCER et R.M. LAMBERT, Surf. Sci. 107 (1981) 237.

(50) P. HURON, J.L. PHILIPPART, B. WEBER et A. CASSUTO, Applications of Surface Science 5 (1980) 313.

(51) M.P. COX et R.M. LAMBERT, Surf. Sci. 107 (1981) 547.

(52) J.S. FOORD et R.M. LAMBERT, Proc. 4th Int. Conf. on Solid Surface and 3rd European Conf. on Surface Science (Cannes, 1980) 241.

(53) Z.T. STOTT et H.P. HUGHES, Vacuum 31 (1981) 487.

(54) E. BETCHOLD, Applications of Surface Science 7 (1981) 231.

(55) J. FRIEDEL, dans "The Physics of Metals. 1", édité par J.M. ZIMAN, Cambridge University Press (1969) 340.

CHAPITRE I

LE PHENOMENE DE DESORPTION THERMIQUE

La désorption est un phénomène physique qui correspond à la rupture de la liaison entre une surface et une espèce atomique ou moléculaire, et au départ de cette dernière dans une autre phase. Nous nous limiterons dans la suite à la désorption d'espèces atomiques vers la phase gazeuse.

La liaison peut être rompue de différentes façons (1) :

. Lors du bombardement par des électrons ou des photons, l'adatome peut être porté dans un état excité, neutre ou ionique, tel que l'énergie du système adatome-surface soit supérieure à l'énergie de la surface et de l'atome isolé.

. L'adatome peut être éjecté de la surface par suite d'un transfert de quantité de mouvement lors de l'impact, sur cette surface, de particules énergétiques telles que des ions ou des atomes neutres.

. L'application d'un champ électrique intense peut provoquer une transition adiabatique du système adatome-surface vers un état où l'adatome devient un ion libre.

. Lors du chauffage du substrat, l'énergie de vibration des atomes de surface est transférée à l'adatome. Pour des températures assez élevées, l'énergie thermique reçue par l'adatome peut être suffisante pour qu'il puisse s'échapper du potentiel attractif de la surface (désorption thermique). C'est cette méthode que nous avons utilisée dans notre travail.

I.1. GRANDEURS PHYSIQUES ACCESSIBLES A PARTIR D'UNE EXPERIENCE DE DESORPTION THERMIQUE

Lors d'une expérience de désorption thermique, seuls le flux d'adatomes désorbés J et la concentration N d'adatomes en surface sont accessibles. Le flux d'adatomes désorbés est généralement mesuré par spectrométrie de masse, et la quantité d'adatomes en surface peut être déterminée, par exemple, par spectroscopie d'électrons Auger.

Les deux paramètres extérieurs imposés dans une expérience de désorption thermique sont la température T du substrat et le taux de recouvrement initial d'adatomes, $\theta_0 = N_0/N_S$, N_S étant le nombre total de sites d'adsorption par unité de surface. La variation dans le temps des grandeurs N et J dépend bien entendu de la température T et du taux de recouvrement θ. La conservation du nombre total de particules implique qu'à chaque instant :

$$-\frac{dN}{dt} = J \qquad (I.1)$$

En faisant l'hypothèse naturelle qu'à chaque instant, le flux de désorption est proportionnel au nombre d'adatomes présents en surface, l'équation (I.1) prend la forme :

$$-\frac{dN}{dt} = J = \gamma N \qquad (I.2)$$

Le taux de désorption γ, qui a la dimension de l'inverse d'un temps, est fonction de N et de T.

Il existe deux types d'expériences de désorption thermique, suivant que la température du substrat reste fixe (désorption isotherme) ou bien varie dans le temps (désorption programmée).

I.1.A. *Désorption thermique isotherme*

Soit N_0 le nombre d'adatomes présents à l'instant t = 0 sur la surface à la température T. L'évolution de N ou de J est décrite par l'équation (I.2).

- Si les adatomes sont indépendants, c'est à dire sans interaction entre eux (cette situation n'est réalisée expérimentalement qu'à très faible taux de recouvrement), le taux de désorption γ est indépendant de N et la cinétique de désorption est du premier ordre. Le paramètre $\tau_T = 1/\gamma_T$ caractérise alors complètement cette cinétique, et l'intégration de l'équation I.2 conduit à :

$$N_T(t) = N_0 \exp - \frac{t}{\tau_T} \qquad (I.3)$$

$$J_T(t) = \frac{N_0}{\tau} \exp - \frac{t}{\tau_T} \qquad (I.4)$$

τ_T représentant le temps caractéristique au bout duquel une population d'adatomes voit sa quantité divisée par le nombre e. L'indépendance des adatomes permet d'extrapoler la relation (I.2) à la probabilité P(t) pour un adatome d'être encore présent sur la surface à l'instant t ; cette probabilité est donc proportionnelle à exp - t/τ_T, et τ_T caractérise le temps que passe l'adatome sur la surface (durée de vie de l'adatome). L'évolution du flux de désorption ou du nombre d'adatomes en surface au cours du temps permet donc de déterminer cette durée de vie.

- Si les adatomes sont en interaction, l'équation (I.2) n'a pas de solution générale. Expérimentalement, il faut donc mesurer à chaque instant t le flux de désorption, J, et calculer la quantité d'adatomes restant en surface à partir de la relation $N = N_0 - \int_0^t J\, dt$. On déterminera donc la durée de vie τ d'un adatome en fonction de N et de T ; en faisant varier séparément le taux de recouvrement initial et la température, on pourra remonter à la dépendance de τ avec N pour T donné, et avec T pour N donné.

I.1.B. Désorption thermique programmée

Soit N_0 le nombre d'adatomes présents à l'instant t = 0 sur la surface à une température T_0 correspondant à un très faible taux de désorption. La température est ensuite élevée progressivement selon un programme déterminé [$T(t) = T_0 + f(t)$] et l'on mesure au cours du temps le flux de désorption. Cette mesure permet notamment de déterminer si, dans la gamme de températures étudiée, les particules adsorbées possèdent différents états d'adsorption, ce qui constitue une véritable méthode spectroscopique (1). En général, la forme en cloche de J(T) n'est pas directement interprétable, et une méthode de déconvolution (2,3) est nécessaire pour accéder à la dépendance de la durée de vie τ avec N et T.

En conclusion, une expérience de désorption thermique (isotherme ou programmée) amènera à la connaissance de la durée de vie des adatomes en fonction de deux paramètres : la température T du substrat et le taux de recouvrement θ. La méthode de désorption isotherme semble parfaitement adaptée aux études de désorption lorsque le taux de recouvrement est très faible, car elle permet :

i) de vérifier de façon directe si la cinétique est bien du 1er ordre,

ii) de déterminer de façon simple et non ambigüe la durée de vie des adatomes.

En considérant la désorption d'un adatome comme une simple réaction chimique (1), du type $X_{ad} \rightarrow X$, on peut s'attendre à ce que τ suive une loi d'Arrhenius (4) : $\tau = \tau_0 \exp E/kT$, τ_0 étant une constante, E l'énergie d'activation de la réaction, et k la constante de Boltzmann. La validité de cette analogie, ainsi que la signification de τ_0 et E, dans le cas de la désorption, seront discutées dans le paragraphe suivant.

I.2. APPROCHE THEORIQUE DE LA DUREE DE VIE D'UN ADATOME

Nous nous limiterons dans la suite de cet exposé au phénomène de désorption thermique isotherme, dans des conditions où le taux de recouvrement de la surface est suffisamment faible pour qu'il soit possible d'ignorer toute interaction entre adatomes. La durée de vie de l'adatome ainsi que la dépendance de celle-ci avec la température contiennent un certain nombre d'informations sur l'interaction adatome-surface : énergie de liaison, échange d'énergie entre l'adatome et la surface, déplacement de l'adatome sur la surface...

L'élévation de la température du substrat se traduit par la mise en vibration des atomes du solide et de l'adatome. Au cours des chocs aléatoires avec les atomes de la surface, l'adatome peut, soit rester sur un même site jusqu'à ce qu'il se désorbe (adsorption localisée), soit se déplacer très rapidement sur la surface à la façon d'une particule gazeuse dans un espace à deux dimensions (adsorption délocalisée). On peut également rencontrer une situation intermédiaire, dans laquelle l'adatome conserve dans son mouvement la périodicité des sites d'adsorption (adsorption plutôt localisée). La relation entre la durée de vie τ d'un adatome et le mouvement de cet adatome est loin d'être évidente ; en effet, il n'est pas possible de suivre à chaque instant le mouvement de l'adatome et celui des atomes de surface avec lesquels il est en interaction. Pour cette raison, il n'existe pas de théorie générale de la désorption permettant de calculer cette durée de vie ; néanmoins, un certain nombre d'approches théoriques permettent, dans des cas particuliers, de relier τ à des grandeurs caractéristiques de la liaison d'adsorption (énergie de liaison, forme du potentiel d'interaction, fréquence de vibration de l'adatome, mobilité sur la surface).

I.2.A. *Adsorption localisée*

Lorsque l'adatome est localisé sur un seul site d'adsorption, la mécanique statistique montre que son mouvement est brownien dans un puits de potentiel V ne dépendant que de sa distance x à la surface (5). Cette hypothèse se justifie en considérant que la force totale agissant

sur l'adatome se décompose en i) une force moyenne indépendante de la vitesse de l'adatome, qui correspond au potentiel d'interaction statique adatome-surface, V(x), ii) une force de frottement ($- m \eta v$), η, v et m étant respectivement le coefficient de frottement, la vitesse et la masse de l'adatome, iii) une force aléatoire. A partir de l'équation de mouvement de l'adatome, il est possible d'approcher le taux d'échappement de la barrière de potentiel ou taux de désorption (5-9).

Pour un coefficient de frottement η faible ($\eta < \omega_0 kT/E$, ω_0 étant la fréquence de vibration de l'adatome au fond de son puits de potentiel et E la profondeur de ce puits), Visscher (6) a montré que $\tau \backsim (kT/\eta E) \exp E/kT$. Pour un coefficient de frottement important ($\eta >> \omega_0$), il a été montré (7) que τ est proportionnel à η. Pour un régime intermédiaire ($\omega_0 kT/E << \eta << \omega_0$), la durée de vie de l'adatome devient $(2\Pi/\omega_0) \exp E/kT$; l'expression de cette durée de vie est alors identique à celle prévue par la théorie des vitesses absolues d'Eyring (10). Le coefficient de frottement η traduit en fait la vitesse à laquelle l'équilibre thermique s'établit entre l'adatome et la surface ; le terme exp E/kT est un terme de Boltzmann, qui traduit la probabilité que l'adatome ait une énergie égale à la profondeur du puits de potentiel qui le retient à la surface.

Le taux d'échappement d'une particule brownienne dans un puits de potentiel V(x) a également été étudié à partir de l'équation de Smoluchowski (11,12). Cette équation traduit le mouvement de diffusion de la densité de probabilité f(x,t) de trouver l'adatome à la distance x de la surface à l'instant t. Hong et Noolandi (11) ont montré, pour des puits de potentiel harmoniques et pour des temps courts ($t \to 0$), que le flux J(t) d'adatomes traversant la barrière de potentiel suit une loi de diffusion : $J(t) \alpha (Dt^3)^{-1/2} . \exp - a^2/4Dt$, a et D étant respectivement la distance d'équilibre de l'adatome et le coefficient de diffusion. Pour des temps longs ($t \to \infty$), le flux J(t) suit une loi exponentielle $J(t) = J_0 \exp - t/\tau$, avec $\tau = (D/kT) \exp E/kT$, E étant la profondeur du puits de potentiel. Pour une barrière de potentiel rectangulaire, Weaver (12) a obtenu une solution exacte de l'équation de Smoluchowski conduisant à la durée de vie $\tau \alpha D^{-1} (\delta + \exp E/kT)$, δ étant une constante

dépendante de la position et de la largeur de la barrière de potentiel.

Des théories non stochastiques de la désorption ont été formulées pour la physisorption de façon quantique (13) et pour la chimisorption de façon classique (14). Armand (14) a obtenu une formulation de la durée de vie en utilisant deux hypothèses ; la première utilise l'approximation soudaine dans laquelle il est supposé qu'à une distance x_D de la surface, l'adatome cesse brutalement toute interaction avec celle-ci en conservant intacte sa vitesse. La deuxième suppose l'équilibre thermique entre l'adatome et le bain de chaleur que représente le solide ; cette dernière hypothèse est d'autant plus justifiée que la profondeur E du puits de potentiel est grande devant l'énergie thermique kT. L'adatome doit subir un grand nombre de collisions avec les atomes de surface, donc se thermaliser, avant de récupérer l'énergie E nécessaire à son échappement vers la phase gazeuse. Cette situation correspond bien au cas de la chimisorption pour laquelle E est supérieur à 2 eV et kT inférieur à 0,2 eV. Armand (14) montre que la durée de vie prend la forme générale d'une expression de type Arrhenius : $\tau = \tau_0 \exp E/kT$, le facteur pré-exponentiel τ_0 étant explicité à partir de la forme du potentiel d'interaction V(x), de la température et de la masse M_0 de l'adatome. Dans le cas simplifié d'un potentiel harmonique, τ_0 est relié directement à la fréquence de vibration Ω_x de l'adatome suivant la direction normale à la surface, $\tau_0 \alpha \Omega_x^{-1}$, et dépend de l'énergie moyenne thermique $\langle V \rangle_T$ contenue dans la liaison. Il faut remarquer que τ_0 varie beaucoup moins vite avec la température que 1/T et donc que, dans une gamme de températures raisonnable (quelques centaines de degrés), τ_0 peut être considéré comme constant.

I.2.B. *Adsorption délocalisée*

Dans le cas d'une adsorption délocalisée, l'adatome doit être décrit par ses trois degrés de liberté : deux degrés parallèles à la surface, qui concernent en grande partie la migration de l'adatome sur la surface, et un degré de liberté suivant la normale à la surface, qui a trait principalement au phénomène de désorption. Le nombre de

travaux théoriques traitant du taux de désorption lorsque l'adatome se déplace sur la surface est, à notre connaissance, très restreint (15,16).

Scheer et col. (15) ont étudié l'influence de la mobilité sur la durée de vie τ d'un adatome. Ces auteurs ont considéré l'équilibre thermodynamique entre une phase gazeuse et une phase adsorbée, la phase adsorbée étant elle-même composée d'une fraction f d'adatomes complètement localisés et d'une fraction (1 - f) d'adatomes complètement délocalisés (gaz d'adatomes à deux dimensions) ; ces états localisés et délocalisés sont caractérisés par les énergies de liaison E et (E - L). Les adatomes mobiles sont décrits par deux degrés de liberté de translation (y,z) et par un degré de liberté de vibration suivant la normale x à la surface ; les adatomes localisés ne possèdent qu'un degré de liberté de vibration, dont le quanta, $\hbar\omega$, est supposé très supérieur à kT. En écrivant les fonctions de partition correspondant aux adatomes et aux atomes en phase gazeuse, ainsi que l'égalité entre le flux d'adsorption ($(P/(2\Pi mkT)^{1/2}$, P étant la pression du gaz) et le flux de désorption (n_S/τ, n_S étant le nombre d'adatomes en surface), Scheer et col. ont abouti à la formulation suivante :

$$\tau = \frac{h}{kTf} \left(\frac{Q_V}{C_L}\right)^{1-f} \left(\frac{X_S - fn_S}{S} \cdot \left(\frac{h^2}{2\Pi mkT}\right)\right)^{f} \exp \frac{E}{kT}$$

Dans cette expression, Q_V, h, X_S, S et m représentent respectivement la fonction de partition relative au degré de vibration suivant la normale à la surface, la constante de Planck, le nombre de sites d'adsorption, l'aire de la surface, et la masse de l'adatome. Le coefficient C_L, qui est relié au rapport des populations de chaque état par la relation $(1 - f)/f = C_L \exp - L/kT$, doit obéir à la condition $C_L.f \to 1$ lorsque $f \to 0$ (15).

Pour un taux de recouvrement très faible ($n_S << X_S$), le facteur pré-exponentiel s'écrit :

$$\tau_0 = \frac{h}{kTf} \left(\frac{Q_V}{C_L}\right)^{1-f} \left(\frac{X_S}{S} \left(\frac{h^2}{2\Pi mkT}\right)\right)^{f}$$

En supposant que les adatomes présents en surface sont tous localisés ($f = 1$), τ_0 est donné par $(h/kT).(X_S h^2/2\Pi mkTS)$; pour une température de 2000 K, les valeurs de τ_0 sont respectivement 2.10^{-17}s, 10^{-17}s, et $4{,}6.10^{-18}$s pour le fluor, le chlore et le brome (en prenant 10^{15} cm^{-2} pour X_S/S).

En supposant, à l'inverse, que tous les adatomes sont mobiles et forment un gaz à deux dimensions ($f \to 0$), τ_0 tend vers la valeur limite hQ_V/kT. Pour $h\nu$ très inférieure à kT, la fonction de partition $Q_V = (1 - \exp - h\nu/kT)^{-1}$ est de l'ordre de $kT/h\nu$ et donc τ_0 tend vers $1/\nu$. Scheer et col. (15) estiment que ν doit correspondre à la fréquence de vibrations des atomes du substrat, c'est à dire 10^{13} s^{-1} environ. D'après ces auteurs, il faudrait donc s'attendre à une différence assez importante du facteur pré-exponentiel selon que les adatomes sont localisés ($\tau_0 \backsim 10^{-17}$ s), ou complètement mobiles ($\tau_0 \backsim 10^{-13}$ s).

Par une méthode de simulation, Tully et col. (16) ont essayé de suivre le mouvement d'adatomes physisorbés sur une surface ; le mouvement des atomes de surface et de volume autour de l'adatome est supposé être décrit par le mouvement d'une seule particule, appelée "fantôme". En estimant le taux de désorption, ces auteurs ont montré que la durée de vie des adatomes suit une loi de type Arrhenius ($\tau = \tau_0 \exp E'/kT$) ; l'énergie E' déterminée est cependant plus faible que celle correspondans à la profondeur du puits de potentiel. Tully et col. (16), expliquent cette différence en observant que, dans leur système, la désorption est un phénomène peu fréquent, et qu'en conséquence la statistique sur le taux de désorption ne permet pas de calculer τ avec une précision suffisante sur une gamme étendue de température.

I.2.C. *Théories et expériences*

Comme nous l'avons vu précédemment, la durée de vie est la seule grandeur physique qui est mesurée dans une expérience de désorption thermique. Si la variation de cette durée de vie avec la température vérifie, aux erreurs expérimentales près, une loi de type Arrhénius, les différents modèles théoriques cités précédemment permettent de conclure que la pente de la droite $\ln\tau = f(1/kT)$ donne sans ambiguïté l'énergie de

liaison de l'adatome (profondeur du puits de potentiel d'adsorption) ; le facteur pré-exponentiel τ_0 pourra alors être considéré comme constant dans la gamme de température correspondant aux mesures.

Tous les modèles théoriques prévoient une dépendance de τ_0 avec la température ; néanmoins, la variation de τ_0 avec T semble en général plus faible que celle correspondant à une simple dépendance en 1/T. Pour une valeur typique de l'énergie de liaison de 4 eV, un rapide calcul effectué en supposant que τ_0 est proportionnel à 1/T, montre que la variation de $\ln\tau$ avec 1/T est pratiquement linéaire dans une gamme de températures de quelques centaines de degrés (1700 K-2000 K par exemple) ; l'énergie correspondante ne diffère de celle calculée en admettant τ_0 constant que de 0,1 eV, ce qui est de l'ordre de grandeur de l'incertitude expérimentale pour la plupart des méthodes de désorption thermique. Il ne devrait donc pas être possible de confirmer, à partir de telles mesures, la dépendance de τ_0 avec la température prévue par certains modèles théoriques.

D'après le modèle de Scheer et col. (15), un facteur τ_0 de l'ordre de 10^{-17} s correspondrait à une adsorption localisée, alors qu'un facteur τ_0 de l'ordre de 10^{-13} s correspondrait au contraire à une adsorption complètement délocalisée ; pour l'adsorption délocalisée, la fréquence de vibration ν de l'adatome a été prise égale à celle des atomes du substrat, soit 10^{13} s^{-1}, or l'existence d'un mode localisé de vibration de l'adatome de fréquence ν supérieure à 10^{13} s^{-1} (ce qui correspondrait à un facteur pré-exponentiel très inférieur à 10^{-13} s) ne peut être écartée a priori. D'après le modèle proposé par Armand (14), une adsorption localisée peut conduire à des valeurs de τ_0 comprises entre 10^{-12} s et 10^{-16} s ; les faibles valeurs de τ_0 (10^{-16} s) pourraient, suivant cet auteur, être attribuées à un type d'adsorption pour lequel des interactions collectives existent entre l'adatome et les atomes de surface. La distinction entre adsorption localisée et délocalisée à partir de l'ordre de grandeur de τ_0 semble donc plutôt ambiguë dans l'état actuel des théories. Nous reviendrons sur la signification que l'on peut attribuer au facteur pré-exponentiel dans notre discussion générale.

I.3. DESORPTION PARTICULIERE DES HALOGENES

En toute rigueur, la désorption des halogènes à partir d'une surface métallique peut se produire sous les différentes formes suivantes :

- atomes neutres X^o
- ions positifs X^+ et ions négatifs X^-
- molécules X_2
- halogénures métalliques du type $M_\alpha X_\beta$.

Pour des taux de recouvrement très faibles ($\theta << 1$), la probabilité pour que deux ou plusieurs adatomes se trouvent voisins au même instant sur la surface est très faible. Pour cette raison, seule la désorption sous forme d'atomes neutres ou ionisés positivement ou négativement et de monohalogénures métalliques peut être retenue.

Si N représente la concentration d'adatomes en surface, et J_o, J_+, J_- et J_{MX} les flux de désorption sous forme d'atomes neutres, d'ions positifs, d'ions négatifs et de monohalogénures, alors

$$\frac{dN}{dt} = - (J_o + J_+ + J_- + J_{MX}) \qquad (I.5.)$$

Nous allons analyser l'importance relative de chacun de ces flux de désorption.

I.3.A. *Désorption sous forme ionique*

La possibilité pour un adatome de se désorber sous forme d'ion positif (17) ou d'ion négatif (18,19) est connue depuis très longtemps et constitue le phénomène d'ionisation de surface. La probabilité de désorption sous forme ionique, ou degré d'ionisation de surface , caractérise ce phénomène (20,21) :

$$\alpha^{-}_{+} = \frac{J^{-}_{+}}{J_o} \qquad (I.6.)$$

Une formulation thermodynamique du degré d'ionisation α peut être obtenue en considérant un équilibre thermodynamique dans un plasma formé

d'atomes neutres, d'ions positifs, d'ions négatifs et d'électrons du métal. En écrivant l'égalité des potentiels chimiques pour les relations d'équilibre : $X^- \rightleftarrows X^o + e$ et $X^o \rightleftarrows X^+ + e$, on aboutit à la loi de Saha (20) :

$$\frac{n_e\, n_o}{n_-} = Ne\, \frac{g_e\, g_o}{g_-} \qquad (I.7)$$

et

$$\frac{n_e\, n_+}{n_o} = Ne\, \frac{g_+\, g_e}{g_o} \qquad (I.8)$$

n_i et g_i représentant respectivement la concentration et la fonction de partition électronique de chaque constituant ; Ne est donné par $(2\pi m_e kT/h^2)^{3/2}$, m_e étant la masse de l'électron.

En considérant que la concentration en électrons sur la surface est donnée par la loi de Richardson-Dushman, les formules (I.7) et (I.8) deviennent :

$$\alpha_- = \frac{g_-}{g_o} \exp\left(\frac{EA - \phi}{kT}\right) \qquad (I.9)$$

$$\alpha_+ = \frac{g_+}{g_o} \exp\left(\frac{\phi - PI}{kT}\right) \qquad (I.10)$$

EA, PI représentant respectivement l'électroaffinité et le potentiel d'ionisation de l'adatome et ϕ le travail de sortie électronique de la surface. Les formules (I.9) et (I.10) traduisent la loi de Saha-Langmuir qui a été vérifiée expérimentalement pour de nombreux systèmes. Le calcul des rapports des fonctions de partition g_-/g_o et g_+/g_o nécessite la connaissance des niveaux électroniques peuplés à la température considérée. La spectroscopie des ions négatifs est mal connue ; toutefois, il semble que, pour les ions F^-, Cl^-, Br^- et I^-, seul l'état fondamental soit peuplé à 2000 K. Nous avons donc calculé g_-/g_o à partir de cette hypothèse, en considérant les différents états excités connus des atomes neutres (22). Ainsi, pour F, Cl, Br, le rapport g_-/g_o peut être estimé à $\backsim 0{,}2$, et le rapport g_+/g_o à $\backsim 1{,}7$.

Tableau I.1.
Degrés d'ionisation négative de surface α_- et positive α_+ des halogènes (T = 2000 K, = 4,5 eV)

	EA (eV)	α_-	PI (eV)	α_+
F	3,4	$3,4.10^{-4}$	17,4	$7,1.10^{-33}$
Cl	3,6	$1,1.10^{-3}$	13,1	$4,4.10^{-22}$
Br	3,36	$2,8.10^{-4}$	11,8	$7,6.10^{-19}$
I	3,0	$3,4.10^{-5}$	10,45	2.10^{-15}

Dans le Tableau I.1 sont donnés les degrés d'ionisation négative et positive des halogènes à 2000 K, pour une surface ayant un travail de sortie électronique de 4,5 eV, voisin de celui des surfaces étudiées dans ce travail. D'après ce tableau, la probabilité pour un halogène d'être désorbé sous forme d'ions positifs est donc tout à fait négligeable ($\alpha^+/\alpha^- \lesssim 10^{-10}$).

I.3.B. *Désorption sous forme de monohalogénures*

L'hypothèse de la désorption de monohalogénures a été émise par Scheer et col. (23) lors de l'étude de la désorption des halogènes à partir d'une surface de molybdène. En utilisant des données thermochimiques et des approximations souvent peu justifiées, ces auteurs ont estimé que les flux de désorption de MoF et de F sous forme neutre devaient être du même ordre de grandeur ; par contre, les flux de monohalogénures MoCl, MoBr et MoI désorbés étaient négligeables devant les flux de Cl, Br et I.

Un calcul similaire peut toutefois être repris de façon plus rigoureuse pour le tungstène, les chaleurs de formation des monohalogénures

étant données dans la littérature (22). Si E_{MX} et E_X désignent respectivement les énergies nécessaires pour désorber une molécule MX et un atome X (X = F, Cl, Br et I), le rapport des flux de désorption peut s'écrire :

$$\frac{J_o}{J_{MX}} = B \exp\left(\frac{E_{MX} - E_X}{kT}\right) \qquad (I.11)$$

B correspondant au rapport des facteurs pré-exponentiels τ_0^{MX} / τ_0^X. Un simple cycle thermodynamique permet de relier E_{MX} et E_X à l'énergie de sublimation ℓ_M d'un atome du métal ainsi qu'à l'énergie de dissociation D_{MX} de la molécule MX, soit :

$$E_{MX} - E_X = \ell_M - D_{MX} \qquad (I.12)$$

D_{MX} étant calculé à partir de la chaleur de formation ΔH_f du monohalogénure MX ; à 2000 K, les rapports J_o/J_{MX} correspondent à :

$$\frac{J_o(F)}{J_{WF}} \sim 1{,}5.10^8\ B \quad ; \quad \frac{J_o(Cl)}{J_{WCl}} \sim 4.10^9\ B \quad ; \quad \frac{J_o(Br)}{J_{WBr}} \sim 8.10^{10} B$$

Bien que l'on ne connaisse pas précisément les valeurs du facteur pré-exponentiel correspondant aux différentes espèces atomiques ou moléculaires, il semble raisonnable de penser que le facteur B ne peut en aucun cas modifier l'ordre de grandeur des rapports calculés ci-dessus, ce qui exclut la désorption sous forme de monohalogénures. Ce résultat est d'ailleurs confirmé expérimentalement par différents auteurs. Philippart et col. (24) ont montré expérimentalement que le fluor adsorbé à haute température sur une surface de tungstène ne se désorbe pas sous forme de monohalogénure WF. Une désorption unique sous forme de chlore atomique a aussi été mise en évidence par Price et col. (25) sur la face (100) de W, par Bonczek et col. (26) sur les faces (110) et (111) de W, ainsi que par Kramer et col. (27) sur la face (100) de W.

Ces différents résultats montrent que la désorption de F, Cl et Br sous forme de monohalogénures de tungstène doit être négligeable par rapport à la désorption sous forme d'atomes neutres. Comme par ailleurs

les chaleurs de formation des molécules WX_n et MoX_n (X = F, Cl, Br et I) pour n > 1 (22,28) sont tout à fait comparables, il semble raisonnable de penser que cette similitude se retrouve également pour les monohalogénures WX et MoX. On doit donc pouvoir exclure toute désorption significative de monohalogénures de molybdène à faible taux de recouvrement.

En ce qui concerne les monohalogénures de Nb et Ta, seule la chaleur de formation de TaF a été mentionnée dans la littérature (29). Philippart et col. (24) ont montré que le flux de désorption de TaF était négligeable devant celui de F ; Weber et col. (30) ont également montré qu'à bas taux de recouvrement le chlore se désorbait uniquement sous forme atomique à partir d'une surface de Ta. Par contre, à très haut taux de recouvrement, des multihalogénures TaF_n et $TaCl_n$ ont été observés (24,30, 31). Il existe par ailleurs une similitude très marquée entre les chaleurs de formation des molécules TaX_n et NbX_n (n > 1) (29), qui doit se retrouver pour les monohalogénures. Ces différents résultats permettent de penser qu'à faible taux de recouvrement la désorption de monohalogénures de niobium et de tantale est peu probable.

En conclusion, nous admettrons que les halogènes adsorbés à faible taux de recouvrement sur des surfaces de Nb, Mo, Ta et W, se désorbent principalement sous forme d'atomes neutres.

Bibliographie

(1) D. MENZEL, "Desorption Phenomena", dans "Topics in Applied Physics" Vol. 4, Interactions on Metal Surfaces, édité par R. GOMER, Springer Verlag (1975).

(2) P.A. REDHEAD, Vacuum 12 (1962) 203.

(3) E. BAUER, F. BONCZEK, H. POPPA et G. TOOD, Surf. Sci. 53 (1975) 87.

(4) J.L. LATHAM, "Elementary Reaction Kinetics", Butterwords (1962).

(5) P. NOZIERES, Cours sur "Le mouvement brownien", Grenoble (1979).

(6) P.B. VISSCHER, Phys. Rev. B 13 (1976) 3272.

(7) H.A. KRAMERS, Physika 7 (1940) 280.

(8) G. ICHE et P. NOZIERES, Journal de Physique 37 (1976) 1313.

(9) C. CAROLI, B. ROULET et D. SAINT-JAMES, Phys. Rev. B 18 (1978) 545.

(10) S. GLASSTONE, K. LAIDLER et H. EYRING, "The Theory of Rate Processes", Mac Graw Hill, N.Y. (1965).

(11) K.M. HONG et J. NOOLANDI, Surf. Sci. 75 (1978) 561.

(12) D.L. WEAVER, Surf. Sci. 90 (1979) 197.

(13) Z.W. GORTEL, H.J. KREUZER et R. TESHIMA, Canadian Journal of Physics 58 (1980) 376.

(14) G. ARMAND, Surf. Sci. 66 (1977) 321.

(15) M.D. SCHEER, R. KLEIN et J.D. McKINLEY, J. Chem. Phys. 55 (1971) 377.

(16) J.C. TULLY, G.H. GILMER et M. SHUGARD, J. Chem. Phys. 71 (1979) 1630.

(17) K.H. KINGDOM et I. LANGMUIR, Phys. Rev. 21 (1923) 380.

(18) N.D. MORGULIS, Sov. Phys. JETP 4 (1934) 684.

(19) P.P. SUTTON et J. MAYER, J. Chem. Phys. 3 (1935) 20.

(20) N.I. IONOV, "Progress in Surface Science" Vol. 1, part. 3, Pergamon Press, New-York (1972).

(21) J.C. BLAIS, Thèse de Doctorat d'Etat, Université Paris VI (1977).

(22) JANAF, Thermochemical Tables, 2nd Edition, NSRDS-NBS 37 (1971).

(23) M.D. SCHEER, R. KLEIN et J.D. McKINLEY, Surf. Sci. 30 (1972) 251.

(24) J.L. PHILIPPART, J.Y. CARADEC, B. WEBER et A.CASSUTO, J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 162.

(25) G.G. PRICE, K.J. RAWLINGS et B.J. HOPKINS, Surf. Sci. 85 (1979) 379.

(26) F. BONCZEK, T. ENGEL et E. BAUER, Surf. Sci. 97 (1980) 595.

(27) H.M. KRAMER et E. BAUER, Surf. Sci. 107 (1981) 1.

(28) I. DELLIEN, F.M. HALL et L.G. HEPLER, Chem. Rev. 76 (1976) 283.

(29) J.O. HILL, I.G. WORSLEY et L.G. HEPLER, Chem. Rev. 71 (1971) 127.

(30) B. WEBER, J.L. PHILIPPART et A. CASSUTO, Surf. Sci. 52 (1975) 311.

(31) A.J. MACHIELS et D.R. OLANDER, Surf. Sci. 65 (1977) 325.

Chapitre II

METHODES EXPERIMENTALES ET APPAREILLAGE

Le but que nous nous étions fixé dans ce travail était de mesurer la durée de vie des halogènes sur différentes faces bien définies de métaux de transition (Nb, Mo, Ta et W), afin de déterminer notamment leur énergie de liaison avec le substrat.

Du point de vue expérimental, il était donc nécessaire :

- de développer une méthode permettant l'observation des cinétiques de désorption des halogènes dans une large gamme de températures et dans des conditions de faible taux de recouvrement,

- de disposer de méthodes de caractérisation de l'orientation cristalline et de l'état de propreté des surfaces.

II.1. METHODES EXPERIMENTALES

II.1.A. *Obtention des cinétiques de désorption*

Une expérience idéale de désorption isotherme consiste à déposer, à l'instant t = 0, une concentration N_o d'adatomes sur une surface à la température T, et à suivre l'évolution dans le temps soit de la concentration d'adatomes N(t) en surface, soit du flux d'adatomes désorbés J(t). N(t) ou J(t) se traduisent généralement au niveau d'un détecteur par un courant électrique i. Si le temps de réponse de l'ensemble de détection est suffisant, il est possible de déterminer pour une cinétique du 1er

ordre, la durée de vie τ de l'adatome

$$\tau = N \left|\frac{dN}{dt}\right|^{-1} = J \left|\frac{dJ}{dt}\right|^{-1} = i \left|\frac{di}{dt}\right|^{-1}$$

Dans notre travail, J(t) sera suivi par l'intermédiaire du flux d'ions négatifs désorbés, la surface étant recouverte par un faisceau d'ions positifs X^+ (X = F, Cl ou Br).

a) Flux de désorption des ions négatifs

Nous avons vu précédemment que les halogènes se désorbaient à partir de surfaces métalliques à haute température, essentiellement sous forme d'atomes neutres et d'ions négatifs (Cf. § I.3). Le rapport à chaque instant, entre le flux d'ions négatifs $J_-(t)$ et le flux d'atomes neutres $J_o(t)$ désorbés, est égal au degré d'ionisation négative de surface donné par la loi de Saha-Langmuir.

La cinétique de désorption des halogènes peut donc être suivie soit à partir des atomes neutres, soit à partir des ions négatifs. Nous avons choisi d'observer la désorption des ions négatifs pour les raisons suivantes.

- La méthode la plus courante pour détecter des atomes neutres, consiste à les ioniser préalablement par impact électronique et à mesurer le courant ionique produit. Les sources d'ionisation par impact électronique ont toujours un rendement d'ionisation très faible, de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} (1), même si un faisceau électronique intense et une chambre d'ionisation très fermée sont utilisés. Pour les halogènes F, Cl et Br, les degrés d'ionisation négative de surface au voisinage de 2000 K sur Nb, Mo, Ta et W sont généralement suffisamment élevés pour que la sensibilité de détection des ions négatifs soit plus favorable que celle des atomes neutres (2).

- Les études sur l'ionisation négative de surface, réalisées au Laboratoire Curie depuis plusieurs années, nous ont permis d'acquérir une bonne expérience dans le domaine de l'optique ionique et de la détection des ions négatifs.

b) Recouvrement de la surface par un faisceau pulsé d'ions positifs

Dans une étude consacrée à l'ionisation négative de surface, J.C. Blais (2) a utilisé un faisceau d'ions positifs analysés en masse de 2500 eV pour recouvrir différentes surfaces. La connaissance du flux incident, du flux d'ions négatifs désorbés, ainsi que du coefficient de transmission de l'appareillage, lui a permis notamment de vérifier la validité de la loi de Saha-Langmuir et de déterminer l'électroaffinité de nombreux éléments (halogènes, S, Se, Te, Au...).

Dans notre travail, nous avons développé une méthode pulsée, basée sur ce mode de recouvrement des surfaces, et qui est parfaitement adaptée à l'étude de la désorption des halogènes. Cette méthode consiste à bombarder, pendant l'intervalle de temps $(0,t_1)$, la surface avec un flux I d'ions positifs X^+ et à suivre, pour des temps $t > t_1$, la décroissance du flux d'ions négatifs X^- désorbés. Le principe de cette technique est schématisé sur la Figure II.1.

Pour une cinétique de désorption du 1er ordre, l'évolution de la concentration N en adatomes sur la surface est donnée par :

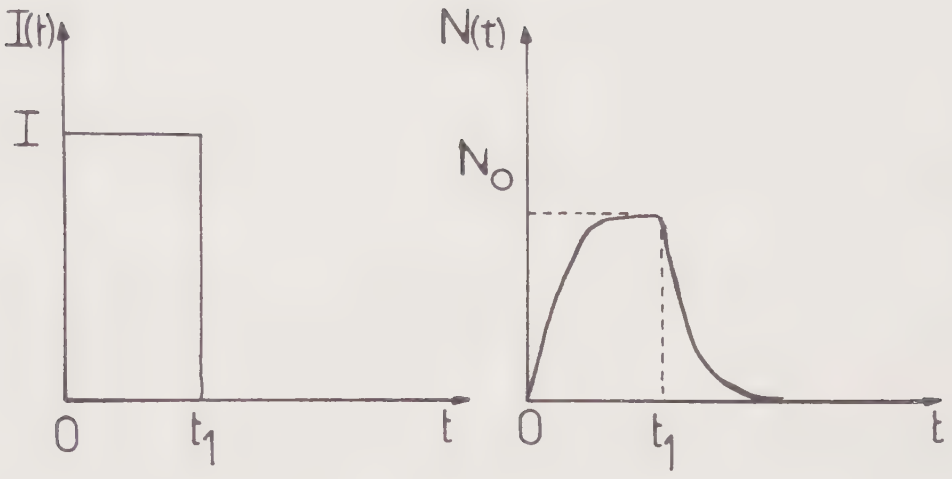
$$0 < t \leqslant t_1 \qquad N(t) = I\tau\left(1 - \exp - \frac{t}{\tau}\right)$$

$$t \geqslant t_1 \qquad N(t) = I\tau\left(1 - \exp - \frac{t_1}{\tau}\right) \exp - \frac{t}{\tau}$$

τ représentant la durée de vie de l'adatome sur la surface. Le flux total d'adatomes désorbés à l'instant t étant donné par la relation $J(t) = N(t)/\tau$, le flux d'ions négatifs arrivant sur le détecteur s'écrira :

$$J_-(t) = \alpha \, f \, I \left(1 - \exp - \frac{t_1}{\tau}\right) \exp - \frac{t}{\tau}$$

α et f représentant respectivement le degré d'ionisation négative de surface et le coefficient de transmission de l'appareillage. On peut remarquer que si la durée de vie τ est très inférieure à t_1, la concentration en surface pour $t = t_1$ tend vers une valeur limite $N_o = \tau I$



(a) (b)

Figure II.1

(a) Flux d'ions positifs sur la surface en fonction du temps
(b) Concentration en adatomes sur la surface en fonction du temps.

(régime stationnaire), qui représente la concentration initiale au temps t = 0 de l'observation de la cinétique de désorption ; le flux d'ions négatifs arrivant sur le détecteur s'écrit :

$$J_-(t) = \alpha \, \mathcal{f} \, I \exp - \frac{t}{\tau}$$

Pour nos expériences, les valeurs typiques sont $\alpha \simeq 10^{-4}$, $\mathcal{f} \simeq 6.10^{-2}$ et $I \simeq 10^{12}$ ions $cm^{-2}s^{-1}$. Pour une surface utile de 1 mm^2, le courant ionique détecté est donc de l'ordre de $10^3 \exp - t/\tau$ ions s^{-1}. Afin d'observer une décroissance de $J_-(t)$ de plusieurs ordres de grandeur avec une précision suffisante, il est nécessaire d'accumuler les résultats correspondant à un grand nombre de cycles de recouvrement.

c) Avantages et problèmes liés à l'utilisation d'un faisceau pulsé d'ions positifs

Cette méthode de recouvrement présente différents avantages et pose un certain nombre de problèmes que nous allons discuter.

i) Les principaux avantages sont :

- *un bon contrôle du taux de recouvrement.* La mesure du flux d'ions positifs incidents et de la durée de vie des halogènes sur la surface permet d'estimer le taux de recouvrement à l'état stationnaire. Dans nos conditions expérimentales, le flux incident n'excède pas 10^{13} ions $cm^{-2}s^{-1}$ et la durée de vie des halogènes est toujours inférieure à 1 seconde dans la gamme de températures (1700-2400 K), ce qui correspond à des taux de recouvrement inférieurs à un centième de monocouche.

- *la possibilité d'observer des cinétiques de désorption rapides* correspondant à des durées de vie de quelques µs. L'observation de ces cinétiques nécessite un recouvrement séquentiel de la surface avec une fréquence élevée de l'ordre de 10 KHz. Une telle fréquence n'est pas compatible avec l'utilisation de faisceaux moléculaires d'halogénures alcalins (3) et alcalino-terreux (4) ; la distribution relativement large des vitesses des molécules incidentes augmente la largeur des

pulses et ne permet pas d'observer des cinétiques correspondant à des durées de vie inférieures à 1 ms. L'utilisation de faisceaux ioniques permet de surmonter cette difficulté, et la gamme de durées de vie accessible avec cette technique s'étend de 10 µs à plus de 1 s.

- *une pollution négligeable de l'enceinte ultra-vide* : le caractère très corrosif des halogènes est la principale cause du faible nombre d'études qui ont été consacrées à leur adsorption sur des surfaces métalliques. L'utilisation d'un faisceau d'ions positifs parfaitement focalisé présente l'avantage de n'introduire dans l'enceinte ultra-vide que la quantité d'halogènes juste nécessaire à l'expérience de désorption. Une preuve expérimentale de la très faible pollution de l'enceinte par les halogènes a été obtenue en vérifiant que l'abondance isotopique de Br ou de Cl dans les gaz résiduels n'était pas modifiée par le bombardement à haute température de la surface pendant plusieurs heures avec un isotope donné.

ii) Problèmes liés à l'utilisation d'un faisceau d'ions positifs

Lors de l'impact d'un ion positif sur une surface, différents phénomènes parasites peuvent être observés (5) :

- la réflexion de l'ion incident sous forme neutre ou chargée

- la pénétration de l'ion dans le solide accompagnée de l'émission d'électrons et d'ions secondaires, de la création de défauts et de l'implantation de l'ion.

Pour des ions dont l'énergie ε se situe dans la gamme (300-2500 eV), le coefficient de réflexion R varie de quelques % à 80 % (6) ; pour des ions de gaz rares de 2500 eV, le coefficient de réflexion est typiquement de 50 % sur une surface de W. Lorsqu'un ion traverse la surface, il dissipe son énergie cinétique lors de collisions avec les atomes de la cible ; dans la gamme d'énergie que nous avons utilisée (300-2500 eV), le ralentissement de l'ion a pour origine l'interaction nucléaire entre le noyau de l'ion et ceux de l'atome cible (7). Les

atomes déplacés de leur site par ces collisions primaires sont à l'origine de cascades de collisions qui aboutissent à l'éjection dans le vide d'atomes métalliques de surface ou d'adatomes ; c'est le phénomène de pulvérisation ou "sputtering" (8,9). Le taux de pulvérisation pour des surfaces propres de Nb, Mo, Ta et W est généralement inférieur ou égal à 1. Le déplacement des atomes de la cible se traduit également par la création de défauts en volume (lacunes, atomes interstitiels, paires de Frenkel...) et en surface. Le processus de ralentissement aboutit à l'implantation de l'ion incident dans le réseau du solide ; le profil d'implantation de ces ions correspond à une distribution gaussienne, caractérisée par le parcours projeté R_p et l'écart type ΔR_p. Les paramètres R_p et ΔR_p peuvent être estimés à partir de la théorie de Lindhard et col. (10). Pour une énergie ε de 10 keV, le parcours R_p de F^+, Cl^+ ou Br^+ dans Nb, Mo, Ta et W doit être inférieur à 90 Å (11) ; pour une énergie de 1000 eV, cette pénétration ne serait que d'une dizaine d'Å. Le mode de recouvrement de la surface adopté dans ce travail présente donc a priori trois inconvénients :

- La formation d'ions négatifs par réflexion et émission ionique secondaire qui contribue au signal d'ions négatifs. La distribution d'énergie des ions formés par ces processus de réflexion ou d'émission ionique secondaire est toutefois beaucoup plus large que celle des ions négatifs d'origine thermique (2). L'analyse en énergie des ions négatifs quittant la surface permettra donc d'évaluer les contributions respectives de ces mécanismes, et par conséquent de déterminer les rendements d'ionisation négative de surface. Par ailleurs, ces ions dont l'origine n'est pas thermique ne peuvent perturber les cinétiques de désorption, car leur temps de séjour sur la surface est inférieur à 10^{-12} s, ce qui est très faible devant la durée de vie d'un adatome ($> 10^{-6}$ s).

- La pénétration des ions. Les espèces implantées à l'intérieur du solide à haute température ($\backsim$ 2000 K) diffusent vers la surface avec un temps caractéristique $t \backsim R_p^2/2D$, D étant le coefficient de diffusion de ces espèces dans un modèle à une dimension. Si ce temps t est plus grand que la durée de vie τ des adatomes sur la surface, la cinétique de désorption sera gouvernée par le phénomène de diffusion et il ne sera pas possible de déterminer τ. Par contre, l'étude de telles cinétiques

devrait permettre de déterminer le profil d'implantation et le coefficient de diffusion. Si au contraire t est très inférieur à τ, la diffusion vers la surface des ions implantés sera très rapide ; une cinétique de désorption du 1er ordre sera observée et τ pourra être déterminé.

- L'érosion de la surface et la création de défauts. Comme nous l'avons mentionné précédemment, le rendement de pulvérisation est de l'ordre de 1 pour les surfaces étudiées ; les flux incidents étant généralement de l'ordre de 10^{12} à 10^{13} ions cm^{-2} s^{-1}, il faudra typiquement quelques centaines de secondes pour pulvériser une couche atomique. La pulvérisation constitue donc dans nos expériences un mode de nettoyage de la surface qui permet d'éliminer des impuretés possédant, à haute température, un état d'adsorption stable. Par ailleurs, bien que les expériences visant à déterminer la nature et le nombre de défauts créés par irradiation aient généralement été effectuées avec des ions de gaz rares (6,12,13,14,15), il semble raisonnable d'extrapoler ces résultats aux halogènes. Verheij et col. (14) ont étudié, par diffusion d'ions de faible énergie, les défauts de structure (formation de terrasses séparées par des marches) créés sur une face (110) de nickel par le bombardement d'ions He^+, Ne^+ et Ar^+, d'énergie supérieure à 3 keV. Ces auteurs ont montré notamment que le nombre de défauts créés diminuait très rapidement lorsque la température augmentait. Pour des doses d'irradiation semblables à celles que nous avons utilisées, le nombre de défauts créés était pratiquement nul, pour des températures voisines ou supérieures à 370 K. Compte tenu du fait que l'énergie de cohésion des métaux étudiés (Nb, Mo, Ta et W) est plus grande que celle du nickel et que, d'autre part, la température à laquelle nous travaillons est beaucoup plus élevée (1700-2400 K), nous pouvons raisonnablement penser que le nombre de ces défauts créés en surface par les ions incidents est négligeable et ne modifie en aucun cas la structure de nos surfaces.

En conclusion, le seul véritable problème lié à l'utilisation d'un faisceau d'ions positifs pour recouvrir les surfaces concerne la diffusion des ions implantés vers la surface.

II.1.B. Caractérisation des surfaces

Il était nécessaire, compte tenu du but que nous nous étions fixé dans ce travail, de vérifier l'état cristallin et l'état de propreté des différentes surfaces. Nous avons utilisé les méthodes classiques de diffraction d'électrons lents (D.E.L.) et de spectroscopie d'électrons Auger (S.E.A.) pour contrôler l'état de surface des monocristaux à la température ambiante, notamment au cours des différentes étapes de leur nettoyage. D'autre part, la durée de vie des halogènes, ainsi que la détermination du travail de sortir électronique, ont permis de contrôler l'état des surfaces lors des expériences de désorption à haute température.

a) Diffraction d'électrons lents (DEL)

Cette méthode est l'outil idéal pour l'étude structurale des surfaces (16,17). Les électrons de faible énergie E (10 eV à 300 eV), dont la longueur d'onde associée ($\lambda(\mathring{A}) = (150,4/E(eV))^{1/2}$) est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques, possèdent un coefficient de réflexion élevé sur une surface métallique et un parcours moyen faible ($< 10\ \mathring{A}$) dans le solide. Les ondes diffractées par le réseau d'atomes de surface ne sont en phase que dans des directions particulières. Ainsi, lorsque les électrons incidents arrivent suivant la normale à la surface, les taches de diffraction, observées sur une sphère écran, donnent une image du réseau réciproque de la surface. L'onde associée à un faisceau d'électrons n'étant en fait ni plane, ni monochromatique (source d'électrons non ponctuelle, distribution énergétique large des électrons incidents...), la région de cohérence sur la surface est limitée et n'excède pas $10^4\ \mathring{A}^2$ (16).

b) Spectroscopie d'électrons Auger (SEA)

Cette méthode est couramment utilisée pour contrôler la propreté d'une surface en caractérisant la nature des impuretés adsorbées sur celle-ci (17,18). Son principe repose sur la propriété que possède tout élément du tableau périodique, autre que H et He, d'émettre des électrons

d'énergie caractéristique lorsqu'il est ionisé sur un niveau profond (électrons Auger). En général, l'excitation des niveaux profonds est réalisée en bombardant la surface avec des électrons d'énergie comprise entre 100 et 5000 eV. Si l'électron Auger est émis à une distance de la surface inférieure à la profondeur d'échappement ($\sim$ 5 à 50 Å), et si son énergie est supérieure au travail de sortie de la surface, il pourra être détecté ; la détermination de l'énergie de cet électron Auger permettra alors de connaître la nature de l'atome qui lui a donné naissance.

c) Mesure de la durée de vie d'adsorption et détermination du travail de sortie de la surface

Comme nous le verrons dans le chapitre suivant concernant les résultats expérimentaux, la durée de vie des adatomes halogènes est modifiée par la présence d'impuretés comme l'oxygène. Ce fait permet de vérifier si l'état de surface des échantillons est stable et reproductible dans nos conditions expérimentales d'étude de la désorption. D'autre part, le travail de sortie ϕ d'une surface représente l'énergie nécessaire pour extraire un électron du métal. Cette grandeur, qui est caractéristique de la structure électronique de la surface, dépend à la fois de sa structure cristalline et de son état de propreté (19). La détermination de ϕ à partir des rendements d'ionisation négative de surface des halogènes permet donc de vérifier, au cours d'une expérience de désorption, si la surface étudiée est propre et possède la bonne orientation.

II.2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le dispositif expérimental réalisé au laboratoire est dérivé de celui conçu pour les études d'ionisation de surface (2). Il comprend deux étages :

. le premier étage délivre un faisceau pulsé d'ions positifs (F^+,

Cl^+, Br^+) analysés en masse sur le monocristal situé dans le second étage.

. les différents éléments constituant le second étage permettent i) l'analyse en énergie et en masse, ainsi que la détection des ions négatifs désorbés, ii) la caractérisation in situ par DEL et SEA de la surface des monocristaux.

Les deux étages sont séparés par une fente de faible conductance (0,3 ℓ/s), ce qui assure un pompage différentiel efficace.

Un schéma général ainsi qu'une vue d'ensemble du dispositif expérimental sont représentés sur les Figures II.2 et II.3.

II.2.A. *Premier étage*

Les ions positifs X^+ (X = F, Cl, Br) formés dans une source à décharge basse tension (2), sont focalisés sur la fente de l'analyseur de masse, constitué par un secteur magnétique de 60° et de 21 cm de rayon de courbure ; la résolution M/ΔM de cet analyseur est de l'ordre de 150, et l'énergie des ions peut être ajustée dans la gamme (300-2500 eV). La fente de sortie (1 mm x 8 mm) de l'analyseur de masse assure la liaison entre le premier et le second étage.

Une régulation précise de l'induction magnétique à l'aide d'une sonde de Hall, ainsi que des conditions stables de fonctionnement de la source, obtenues en ajustant la pression et la composition du gaz et l'intensité du courant d'arc, permettent d'obtenir un faisceau d'ions positifs dont l'intensité au niveau du monocristal ($< 10^{-6}$ A cm^{-2}) reste constante sur une période de plusieurs heures.

II.2.B. *Second étage*

a) Porte-échantillon et système de chauffage

Le monocristal est fixé sur un porte échantillon mobile. Isolé électriquement de la masse, le monocristal peut occuper deux positions :

. une position haute, dans laquelle le monocristal est situé dans l'axe du faisceau d'ions positifs et peut être chauffé par bombardement

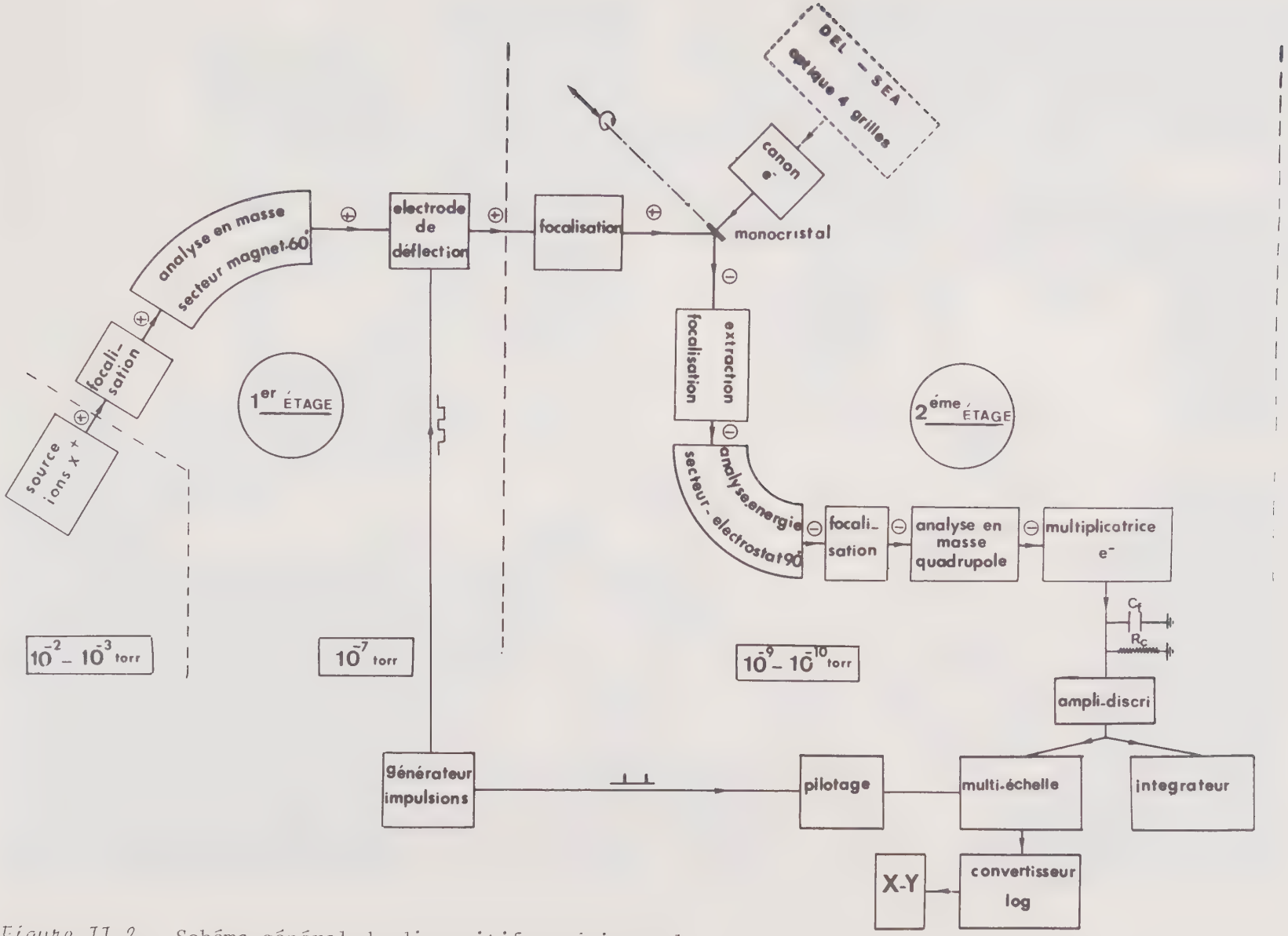


Figure II.2. Schéma général du dispositif expérimental

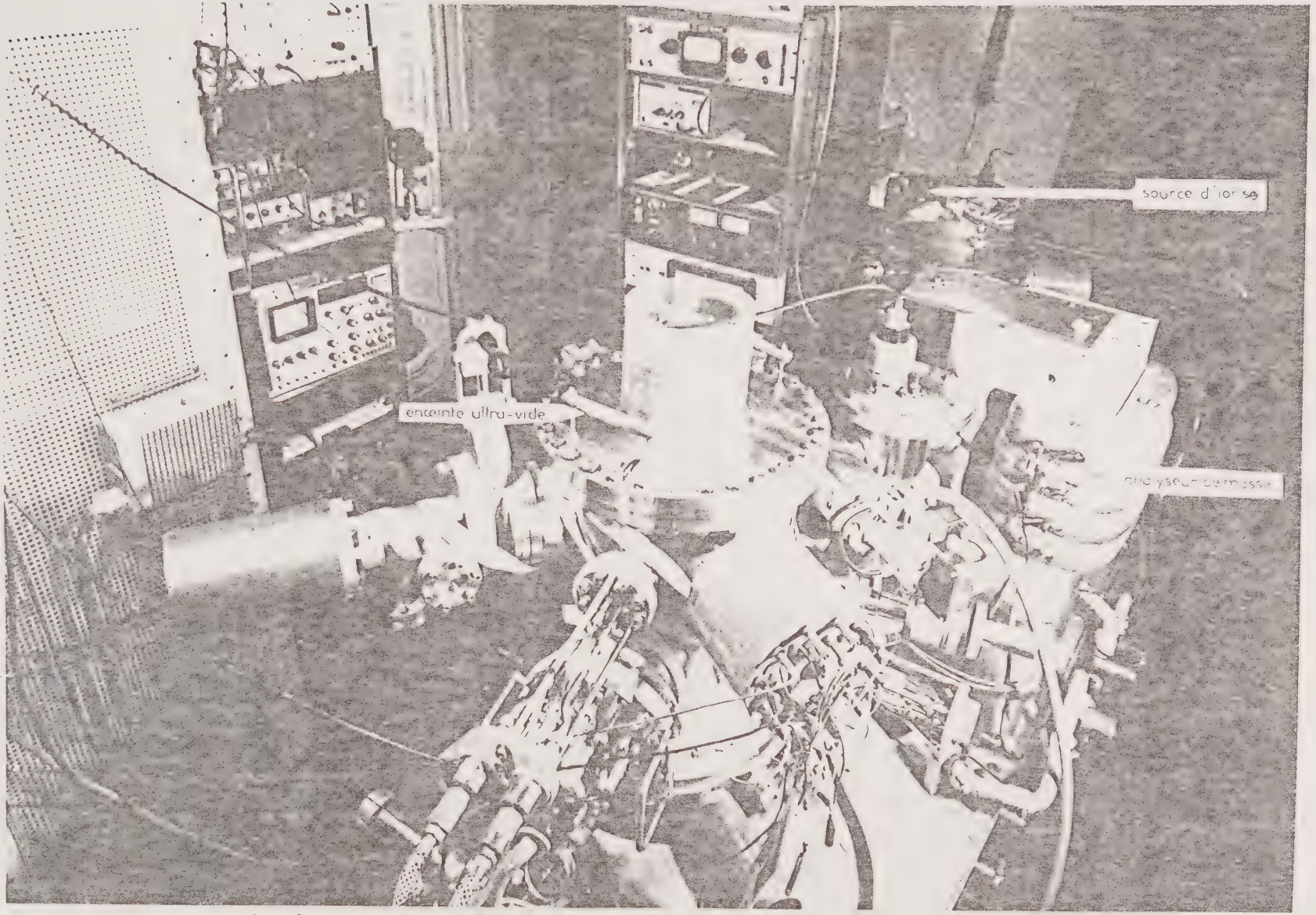


Figure III.3. Vue générale de l'ensemble expérimental.

électronique ; cette position est utilisée pour les opérations de nettoyage et les expériences de désorption.

. une position basse, dans laquelle le monocristal est placé devant l'optique d'analyse DEL et SEA.

Le passage d'une position à l'autre est assuré par un mouvement de translation-rotation à couplage magnétique.

Le porte-échantillon a été réalisé en molybdène, de façon à résister aux très hautes températures. En position haute, le monocristal est placé en face du filament émetteur d'un canon à électrons refroidi en permanence par circulation d'eau. Deux électrodes en tantale solidaires du porte-échantillon focalisent les électrons sur le monocristal, ce qui augmente l'efficacité du chauffage. Un ensemble de butées assure une reproductibilité parfaite de la position du monocristal. Le chauffage par bombardement électronique présente l'inconvénient de libérer dans l'enceinte ultra-vide un grand nombre d'électrons de haute énergie qui, lors de chocs sur les parois métalliques, engendrent des électrons secondaires. Malgré un blindage important, une partie de ces électrons parvient jusqu'au système de détection des ions négatifs et est à l'origine d'un bruit de fond, qui n'a pu être réduit à moins de 1000 cps. Lorsque ce bruit était par trop gênant, les monocristaux étaient chauffés en position haute par effet Joule. Il était alors impossible de déplacer le monocristal sans remettre l'enceinte à la pression atmosphérique, et la caractérisation des surfaces par DEL et SEA était réalisée avant et après l'ensemble des expériences de désorption.

La température de la partie centrale du monocristal est mesurée à l'aide d'un pyromètre optique monochromatique (λ = 0,65 µm) à disparition de filament "PYRO". La température vraie de la surface est obtenue après les corrections usuelles relatives à l'absorption du hublot en verre et à l'émissivité ε des différentes surfaces [ε(Nb) = 0,35 (20), ε(Mo) = 0,37 (21), ε(Ta) = 0,49 (21) et ε(W) = 0.43 (21)].

Nous avons pu vérifier que pour les deux modes de chauffage utilisés le gradient de température sur la partie centrale du monocristal (2mm x 2mm) n'excédait par 20°C en général.

b) Analyse et détection des ions négatifs

La Figure II.4 représente une vue éclatée du système d'analyse des ions négatifs. Les ions négatifs quittant la surface du monocristal à un potentiel de - 20 V par rapport à la masse, sont accélérés et focalisés par différentes électrodes sur la fente d'entrée de l'analyseur en énergie. Cet analyseur, constitué par un secteur électrostatique de 90° à géométrie cylindrique (rayon de courbure de 25 mm), possède une résolution $\Delta E/E$ meilleure que 4 % (2). Il permet de séparer les ions négatifs d'énergie thermique des ions plus énergétiques produits par des processus de réflexion et d'émission ionique secondaire (Cf § II.1.A). Le faisceau d'ions négatifs sortant de cet analyseur est focalisé par une lentille quadrupolaire sur le diaphragme d'entrée de l'analyseur de masse quadrupolaire RIBER QMM 17 ; cette lentille assure la transition entre la géométrie lamellaire du faisceau d'ions à la sortie de l'analyseur en énergie et la géométrie cylindrique du filtre quadrupolaire. Ce filtre de masse permet d'analyser des ions possédant une énergie de l'ordre de 10 à 50 eV, dont le rapport M/e est compris entre 1 et 300 ; son pouvoir de résolution, réglable, peut atteindre 500.

Après leur analyse en masse, les ions négatifs sont accélérés par un potentiel de 1200 V sur la première dynode d'une multiplicatrice d'électrons, constituée de 17 dynodes en cuivre-bérylium (type 56 P 17-2 de RTC), dont le gain maximum est de 10^7. Les charges recueillies sur l'anode de la multiplicatrice sont transformées en impulsions de tension par un système de différenciation $R_C C_F \backsim 5.10^{-10}$ s (Fig. II.2.). La durée de ces impulsions, inférieure à 10 ns, autorise des taux de comptage élevés, de l'ordre de 10^6 cps, et l'observation des cinétiques rapides. Ces impulsions sont ensuite amplifiées, sélectionnées et mises en forme, afin d'être soit intégrées, soit stockées dans un analyseur multi-échelle.

La Figure II.5 montre des spectres d'énergie typiques d'ions Cl^- observés dans nos conditions standards d'expériences.

Enfin, une source d'ions à bombardement électronique, implantée entre l'analyseur en énergie et la lentille quadrupolaire, permet

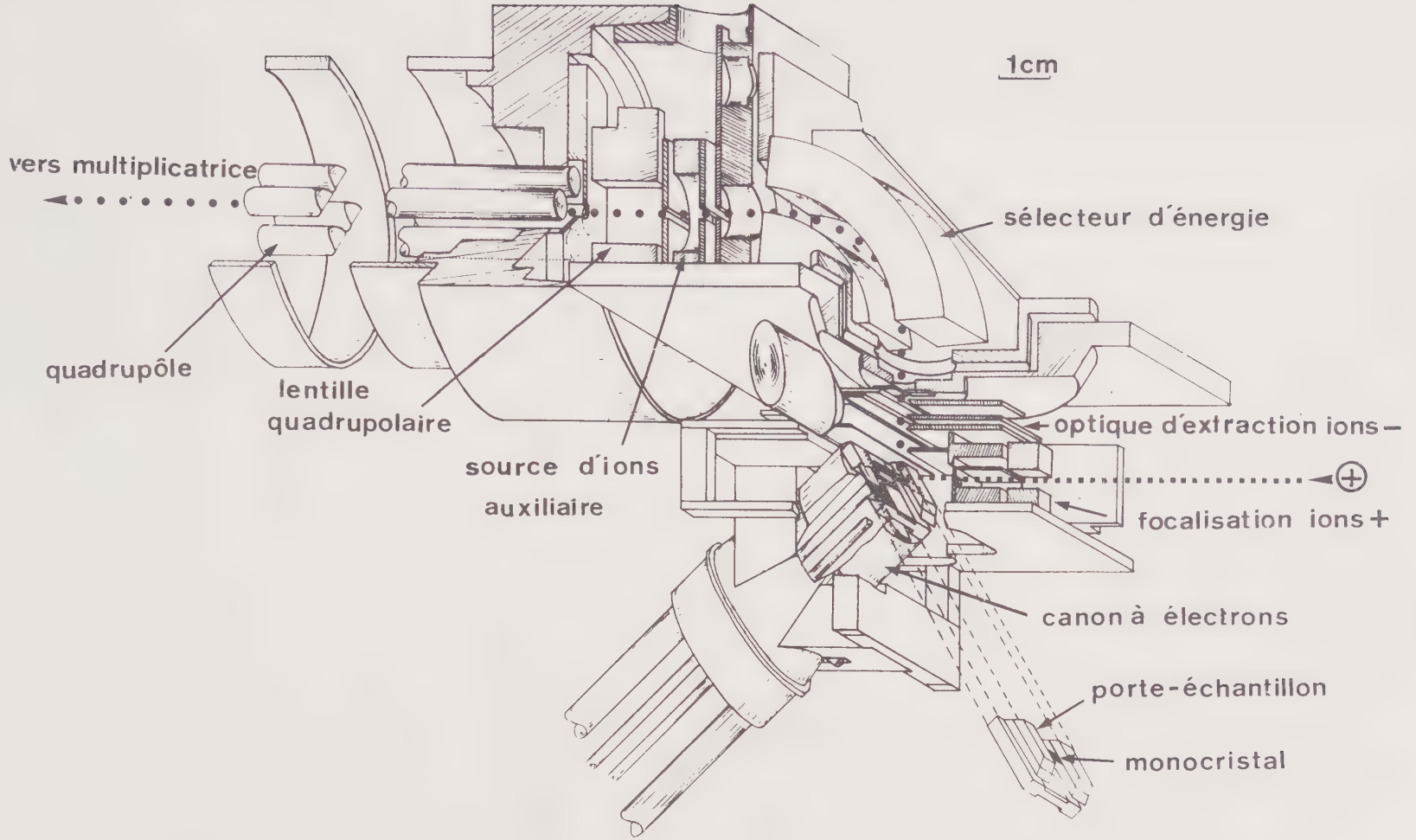
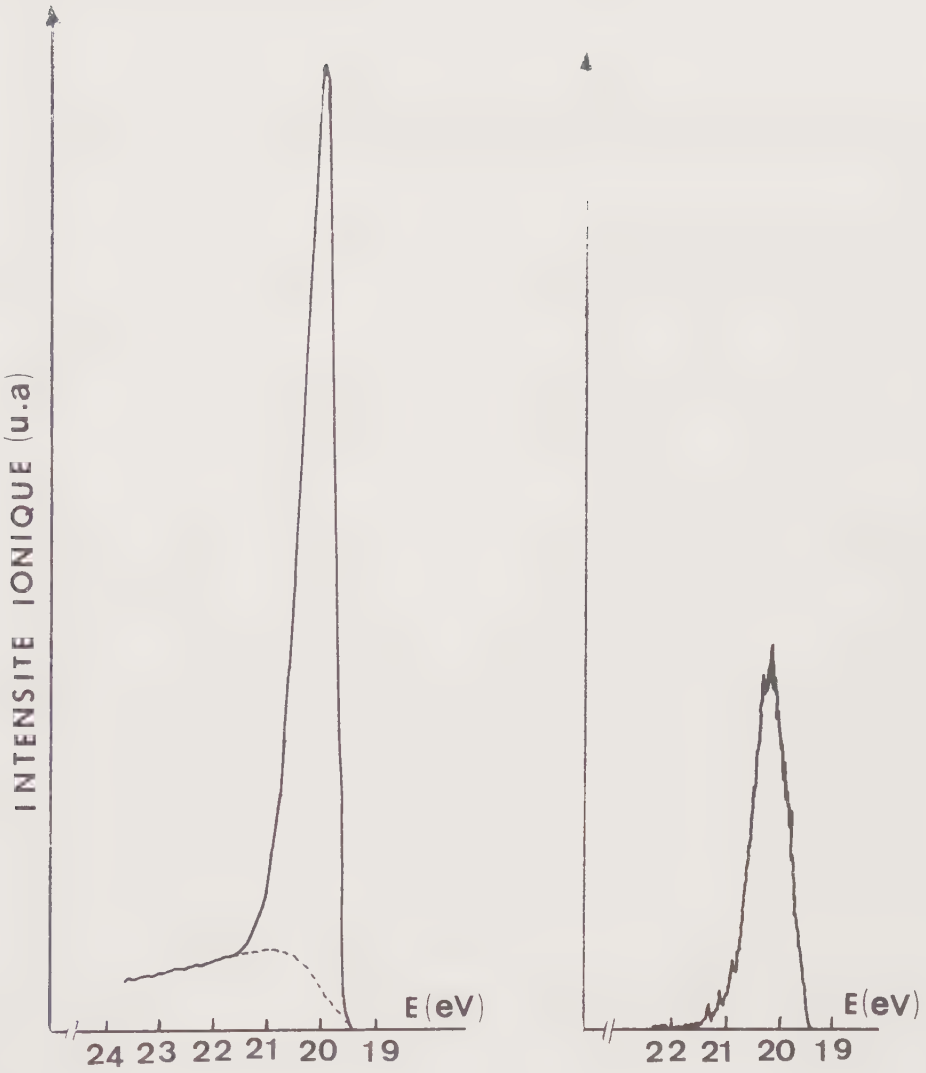


Figure II.4.

Vue éclatée du système d'analyse des ions négatifs



(a) (b)

Figure II.5

Distribution énergétique des ions Cl^- émis par une surface de Nb(100) portée à un potentiel voisin de - 20 V par rapport à la masse.

(a) Ions Cl^- observés lors du bombardement de la surface (T = 2100 K) par un faisceau d'ions Cl^+
—— courbe expérimentale
--- contribution des ions formés par réflexion et émission ionique secondaire.

(b) Ions Cl^- formés par ionisation négative de surface (T = 2100 K) de molécules halogénées (gaz résiduel)

d'analyser les gaz résiduels dans l'enceinte ultra-vide.

c) Ensemble de caractérisation des surfaces par DEL et SEA

Pour des raisons d'encombrement, nous avons utilisé une optique à quatre grilles retardatrices RIBER OPR404, associée à un canon à électrons axial pour :

. l'analyse des électrons lents diffractés par une surface (mode DEL)
. l'analyse des électrons Auger (mode SEA).

Dans la région comprise entre le monocristal et l'analyseur DEL, il existe un champ magnétique de fuite orienté suivant le grand axe du monocristal et dont l'intensité a pu être estimée à 1 Gauss. Ce champ magnétique, dû essentiellement au manipulateur à couplage magnétique, défléchit sensiblement la trajectoire des électrons lents, ce qui exclut une détermination précise des paramètres cristallins ; les clichés de DEL obtenus permettent néanmoins de déterminer sans ambiguïté la symétrie du réseau de surface de nos échantillons. La faible largeur des monocristaux ($\backsim$ 2 mm), ne nous a pas permis d'utiliser un canon à électrons à incidence rasante en mode SEA ; nous avons donc utilisé le canon axial et, dans une telle configuration, nous analysons non seulement les impuretés adsorbées en surface, mais également celles qui sont dissoutes dans les premières couches du solide.

Les valeurs typiques des différents paramètres utilisés en spectroscopie d'électrons Auger sont :

Energie des électrons primaires	> 1500 eV
Courant électronique primaire	1 µA
Tension de modulation	7 V crête à crête
Vitesse de balayage	1 V/s
Constante de temps de l'amplificateur synchrone	1 s

II.2.C. *Système de pompage*

L'ensemble de pompage du premier étage est constitué de trois pompes à diffusion de mercure, qui assurent, au niveau de la liaison avec le second étage, un vide de 10^{-7} torr environ, pour une pression dans la source d'ions de l'ordre de 10^{-1} à 10^{-2} torr.

L'ensemble de pompage du second étage (enceinte ultra-vide) est constitué par une pompe ionique de 200 ℓ/s RIBER, associée à un sublimateur de titane. L'étuvage à 200°C de l'enceinte ultra-vide est réalisé à l'aide de cordons chauffants et de résistances intégrées dans différents éléments du second étage. La pression limite dans cette enceinte est de 2.10^{-10} torr, l'atmosphère résiduelle étant composée principalement de vapeur d'eau. Une vanne tiroir électro-pneumatique permet d'isoler le premier étage, notamment lors de la remise à l'air de ce dernier pour les opérations d'entretien de la source d'ions positifs. Enfin, une vanne de fuite permet l'introduction de gaz dans l'enceinte ultra-vide, notamment d'oxygène, pour la décarburation des monocristaux.

II.3. ELABORATION ET TRAITEMENT DES MONOCRISTAUX

Tous les échantillons monocristallins utilisés dans ce travail ont été réalisés au Département de Métallurgie de l'Ecole Nationale des Mines de Saint-Etienne (Laboratoire de M. A. Kobylanski). Des barreaux monocristallins élaborés à partir de barreaux frittés (pureté meilleure que 99,99 %), recristallisés et purifiés par la méthode de la zone fondue, sont orientés par diffraction de rayons X (méthode de Laüe en retour), et découpés en plaquettes de 15 x 2 x 0,1 mm par électro-érosion ; la précision sur l'orientation des faces de ces plaquettes est généralement meilleure que 2 degrés. Une attaque chimique (HNO_3 + HF) permet ensuite d'éliminer la zone d'écrouissage due à l'électro-érosion et de réduire l'épaisseur des plaquettes à une valeur comprise entre 0,06 et 0,03 mm. Cette épaisseur a été choisie de façon à pouvoir atteindre des températures de l'ordre de 2700 K. Le nettoyage final consiste en une attaque

chimique à l'aide d'une solution acide très diluée, suivie de différents rinçage à l'eau distillée et au méthanol.

D'une manière générale, la découpe des plaquettes est telle que le grand axe du monocristal correspond à une direction <110> ; l'orientation théorique de la maille élémentaire de la surface étant connue, il est possible de mettre rapidement en évidence sur un cliché DEL la présence de surstructures d'adsorption.

II.4. ANALYSE DES CINETIQUES DE DESORPTION. DETERMINATION DE LA DUREE DE VIE DES HALOGENES

Comme nous l'avons souligné au paragraphe II.1., la détermination précise des cinétiques de désorption nécessite une méthode pulsée répétitive schématisée sur la Figure II.6. Les ions positifs focalisés sur la surface sont défléchis de leur trajectoire en appliquant à une électrode située sur leur parcours (Fig. II.2) des impulsions ayant une amplitude de 30 V ; le temps séparant deux impulsions consécutives étant égal à $2t_1$, il est possible de distinguer :

- des périodes de "déblocage" $[pt_1, (p+1)t_1]$, pendant lesquelles les ions positifs arrivent sur la surface

- des périodes de "blocage" $[(p+1)t_1, (p+2)t_1]$, pendant lesquelles les ions positifs n'arrivent pas sur la surface.

II.4.A. Méthode d'échantillonnage

Un signal synchronisé sur le front de montée de l'impulsion de blocage du faisceau d'ions positifs déclenche l'échantillonnage du signal d'ions négatifs désorbés pendant la période de blocage. Cet échantillonnage est réalisé au moyen d'un analyseur multi-échelle TRACOR NS-710 1024 canaux, piloté extérieurement par un dispositif électronique réalisé au laboratoire. Ce dispositif permet de définir :

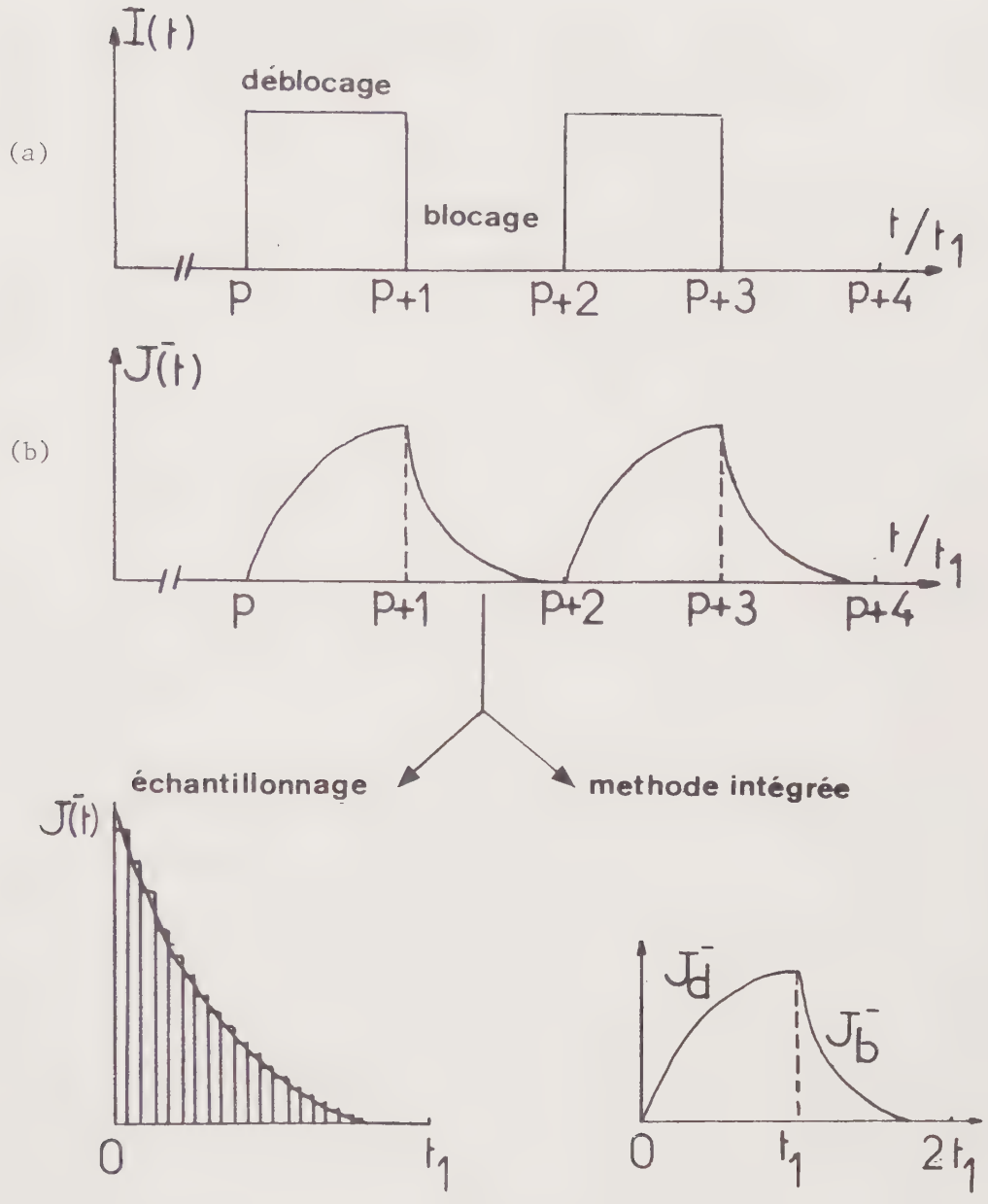


Figure II.6

Principe de la méthode pulsée répétitive

(a) Flux d'ions positifs sur la surface en fonction du temps

(b) Flux d'ions négatifs désorbés en fonction du temps.

. le nombre n de canaux nécessaires à l'analyse de la courbe $J_-(t) = f(t)$; 100 canaux sont généralement suffisants pour caractériser cette courbe.

. le temps t_I passé sur chaque canal (temps d'incrémentation). Dans nos expériences $t_I = t/n$, t étant choisi de façon à observer une décroissance de $J_-(t)$ d'au moins un ordre de grandeur. Compte tenu des caractéristiques de l'analyseur multiéchelle, t_I ne peut être inférieur à 10 µs.

. le temps θ de comptage des ions négatifs sur chaque canal.

. le nombre de cycles de répétition, qui doit être suffisant pour obtenir une bonne statistique sur le contenu $\mathcal{N}$ de chaque canal ($\sqrt{\mathcal{N}}/\mathcal{N} < 3\ \%$).

Il faut mentionner qu'il existe un bruit de fond souvent non négligeable (électrons, ions négatifs produits par thermoionisation de molécules halogénées présentes dans le gaz résiduel...), qui est éliminé systématiquement en retranchant du contenu de chaque canal une valeur $\mathcal{N}_1$ déterminée lors d'une expérience identique effectuée en l'absence d'ions positifs incidents. Le contenu $(\mathcal{N} - \mathcal{N}_1)$ de chaque canal peut être soit imprimé, soit transmis, par l'intermédiaire d'un convertisseur logarithmique, à un enregistreur X-Y pour obtenir directement la courbe $\ln J^-(t) = f(t)$; lorsque cette courbe est une droite (cinétique de désorption du 1er ordre), la détermination de la pente conduit directement à la durée de vie des adatomes. Il faut signaler que les ions négatifs issus de processus de réflexion ou d'émission ionique secondaire étant émis moins de 10^{-12} s après l'impact des ions positifs, ils sont tous regroupés dans le premier canal et ne perturbent donc pas l'analyse des cinétiques de désorption.

II.4.B. *Méthode d'intégration*

Cette méthode, décrite en détail dans la référence (23), consiste à mesurer les courants d'ions négatifs intégrés : J_1^- correspondant aux seules périodes de blocage des ions positifs incidents, et J_2^- correspon-

dant aux périodes de blocage et de déblocage.

Le calcul montre que, pour des valeurs adéquates de t_1, les concentrations en adatomes pendant les périodes de déblocage et de blocage atteignent un régime pseudostationnaire, c'est à dire indépendant de p. Pour un tel régime, les flux désorbés pour $0 < t < t_1$ sont donnés par les relations :

$$\text{périodes de déblocage :} \quad J_d^-(t) = I\left(1 - \frac{\exp - t/\tau}{1 + \exp - t/\tau}\right)$$

$$\text{périodes de blocage :} \quad J_b^-(t) = I\,\frac{\exp - t/\tau}{(1 + \exp - t/\tau)}$$

I étant le flux d'ions incidents sur la surface.

Le rapport des courants J_1^- et J_2^-, définis précédemment, s'écrit donc :

$$R(t_1) = \frac{J_2^-}{J_1^-} = \frac{\int_0^{t_1} (J_d^- + J_b^-)\,dt}{\int_0^{t_1} J_b^-\,dt} = x \cdot \left(\frac{1 + \exp -x}{1 - \exp -x}\right) \quad \text{avec } x = \frac{t_1}{\tau}$$

La détermination expérimentale de J_2^-/J_1^- permet donc de remonter à τ. Cette méthode est plus délicate à mettre en oeuvre, car elle nécessite la détermination précise du temps de transit des ions négatifs dans le dispositif d'analyse.

Nous avons pu vérifier que les deux méthodes décrites ci-dessus aboutissaient à des valeurs de la durée de vie très voisines, les écarts n'excédant jamais 10 %. Toutes les durées de vie données dans ce travail ont été déterminées par la méthode d'échantillonnage ; néanmoins, la méthode d'intégration nous a permis d'évaluer dans quelle mesure le flux de diffusion vers la surface des ions positifs implantés modifiait la cinétique de désorption.

Bibliographie

(1) G.A. ERROCK, "Mass Spectrometry Desingn", dans "Mass Spectrometry", édité par R.I. REED, Academic Press, New York (1975).

(2) J.C. BLAIS, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1977).

(3) M.D. SCHEER, R. KLEIN et J.D. McKINLEY, Surf. Sci. 30 (1972) 251.

(4) B. BIEDERMANN et H.W. WASSMUTH, Proc. 7th Intern. Vac. Congr. & 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces (Vienne, 1977) 1097.

(5) G. CARTER et J.G. COLLIGON, Ion Bombardment of Solids (1968), Heinemann Educational Books Ltd, Londres.

(6) G.M. McCRACKEN, Rep. Prog. Phys. 38 (1975) 241.

(7) J.F. GIBBONS, Proc. of the IEEE 56 (1968) 295.

(8) A. BENNINGHOVEN, Surf. Sci. 53 (1975) 596.

(9) G. BLAISE, "Fundamental aspects of ion microanalysis", dans "Material characterization using ion beams", édité par J.P. THOMAS et A. CACHARD, Plenum Publishing Corporation, New York, et NATO Advanced Study Institutes Series, Séries B Physics, Vol. 28 (1978) p. 143-238.

(10) J. LINDHARD, M. SCHARFF et H.E. SCHIOTT, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk 14 (1963) 33.

(11) G. DEARNALEY, J.H. FREEMANN, R.S. NELSON et J. STEPHEN, "Ion Implantation", North Holland Publishing Company (1973).

(12) H. ALBLERS, J.M.M. GROOG et G.A. BOOTSMA, Surf. Sci. 64 (1977) 1.

(13) A.G.J. DE WIT, J.M. FLUIT, Th.M. HOPKENS et R.P.N. BRONCKERS, Nuclear Instruments and Methods 170 (1980) 471.

(14) L.K. VERHEIJ, E. Van LOENEN, J.A. VAN DEN BERG et D.G. DAMOOR, Nuclear Instruments and Methods 168 (1980) 595.

(15) B. HERTEL, K. KAMMHOLZ et J. DIEHL, Radiation Effects 48 (1980) 45.

(16) G.A. SOMORJAI et H.H. FARRELL, "Low Energy Electron diffraction", dans "Advances in Chemical Physics, édité par I. PRIGOGINE et S.A. RICE, Vol. 20, John Wiley & Sons, Inc. (1971).

(17) E. BAUER, "Low Energy Electron Diffraction (LEED) and Auger Methods" dans "Interactions on Metal Surfaces", édité par R. GOMER, Topics in Applied Physics, Vol. 4, Springer Verlag (1975).

(18) H.G. HAGSTRUM, J.E. ROWE et J.C. TRACY, "Electron Spectroscopy of Solid Surfaces", dans "Experimental Methods in catalytic research", édité par R.B. ANDERSON et P.T. DAWSON, Academic Press (1976).

(19) J. HOLZ et F.K. SCHULTE, "Work Function of Metals", dans "Solid Surface Physics", Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 85, Springer Verlag (1979).

(20) R. COST, Trans AIME 224 (1962) 634.

(21) Handbook of Chemistry and Physics, 42th Edition (1960-1961), Chemical Rubber Publishing Co (USA).

(22) P. VIGNET, P. ROBIN et G. ROMMEL, Le Vide, Les Couches Minces 197 (1979) 205.

(23) G. BOLBACH, J.C. BLAIS, A. BRUNOT, M. COTTIN et A. MARILIER, Proc. 7th Intern. Vac. Congr. & 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces (Vienne, 1977), p. 1393.

Chapitre III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans ce chapitre nous décrirons tout d'abord les principales caractéristiques des cinétiques de désorption. Nous donnerons ensuite les résultats concernant le mode de nettoyage des échantillons monocristallins ainsi que la caractérisation de leur état de surface (propreté et orientation cristalline). Nous présenterons enfin les résultats concernant la durée de vie et l'énergie de liaison des halogènes sur les différentes surfaces.

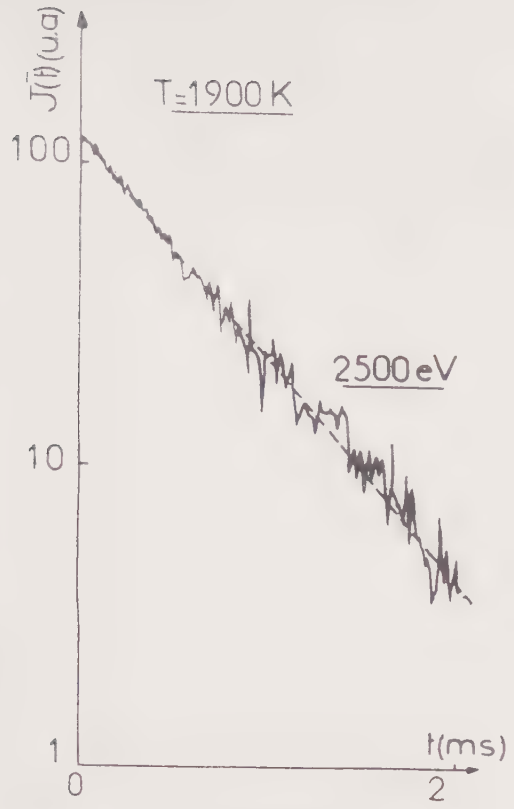
III.1. CINETIQUES DE DESORPTION

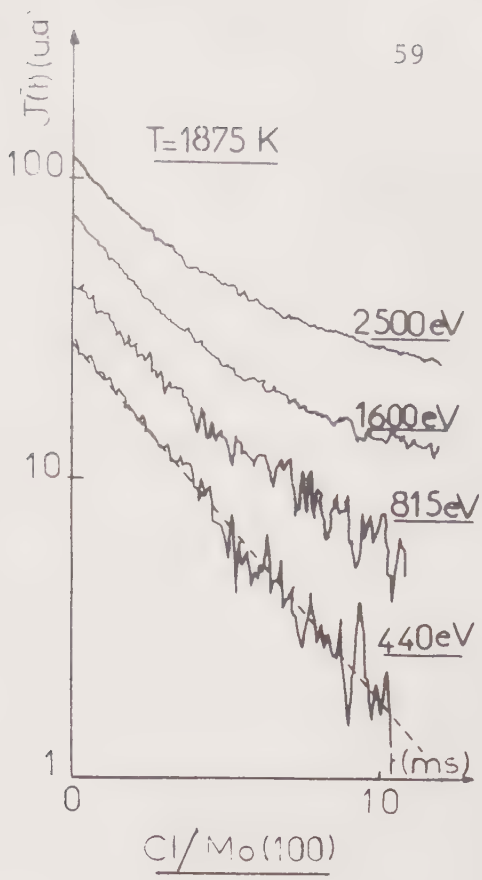
Comme le montre la figure III.1., deux grands types de cinétiques ont été observés expérimentalement suivant la nature de l'halogène, la nature de la surface et l'énergie ε des ions positifs incidents. On peut distinguer :

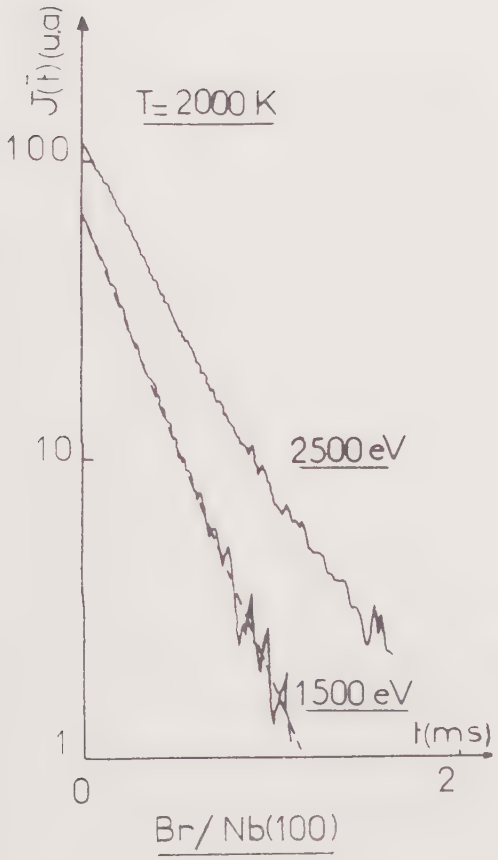
. des cinétiques du premier ordre se caractérisant par une décroissance purement exponentielle

. des cinétiques que nous qualifierons de complexes, et qui se caractérisent par une décroissance non exponentielle.

La forme des cinétiques complexes dépend fortement de l'énergie des ions incidents. Ainsi, lorsque l'énergie est abaissée progressivement, les cinétiques observées présentent une décroissance plus rapide et tendent généralement, pour une énergie inférieure à une valeur typique ε_0, vers une cinétique du 1er ordre (Fig. III.1) ; ε_0 dépend de la nature de la surface et de la nature de l'halogène.







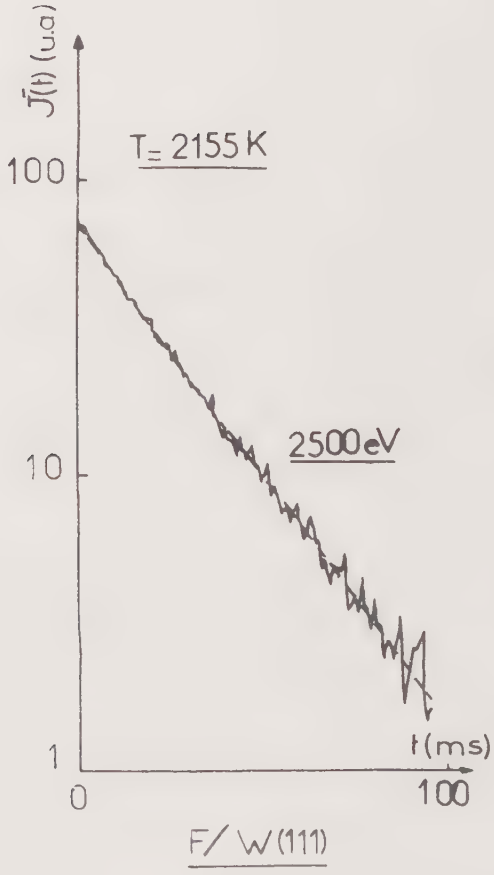


Figure III.1

Exemples de cinétiques de désorption observées pour différentes énergies des ions incidents.

Le tableau III.1 mentionne pour chaque système métal-halogène, le seuil ε_0 en dessous duquel des cinétiques du 1er ordre sont observées

Tableau III.1

	Nb	*Mo*	*Ta*	*W*
F	> 2500 eV	> 2500 eV	> 2500 eV	> 2500 eV
Cl	> 2500 eV	600 eV	> 2500 eV	440 eV
Br	1500 eV	500 eV	440 eV	360 eV

Il faut remarquer :

i) que les énergies de seuil ε_0 données dans le tableau III.1 ne dépendent pas de l'orientation cristalline [(110), (100) et (111)] de la surface et qu'elles sont identiques à celles déterminées pour des échantillons polycristallins de Nb, Mo, Ta et W (1).

ii) que plus la masse de l'halogène est élevée, plus l'énergie de seuil ε_0 est faible.

L'existence de ce seuil énergétique suggère que les cinétiques complexes trouvent leur origine dans la diffusion vers la surface des espèces implantées. L'analyse de ce phénomène est détaillé en annexe, où sont également présentés quelques résultats concernant le profil d'implantation et le coefficient de diffusion du chlore dans le molybdène. Cette analyse montre que :

. les cinétiques du premier ordre ne sont compatibles qu'avec un phénomène de désorption pur ; en conséquence, la durée de vie τ

déterminée à partir de telles cinétiques correspond à la durée de vie d'adsorption des halogènes.

. les cinétiques complexes correspondent au flux de diffusion vers la surface des espèces implantées ; ces cinétiques ne sont observées que si le temps caractéristique associé à ce processus est supérieur à la durée de vie en surface.

. la diffusion vers le volume des halogènes adsorbés en surface est soit inexistante, soit négligeable par rapport à la désorption directe.

III.2. NETTOYAGE ET CARACTERISATION DES SURFACES

Les échantillons monocristallins, bien que réalisés à partir de métaux de très haute pureté, ne présentent pas une surface propre. En général, une couche d'oxydes de quelques dizaines d'Angströms, ainsi que des impuretés comme le carbone et parfois le soufre, sont présentes en surface ; certaines de ces impuretés sont également dissoutes en volume. Il importe donc avant toute expérience de procéder au nettoyage de ces échantillons et de contrôler l'orientation cristalline et la propreté de leur surface. Il est en outre nécessaire de vérifier si cette propreté est bien conservée au cours des expériences de désorption thermique.

III.2.A. *Nettoyage et caractérisation à la température ambiante par DEL et SEA*

Les clichés de DEL réalisés sur les échantillons monocristallins de Nb, Mo, Ta et W avant leur nettoyage ne montrent aucune tache de diffraction ; les spectres Auger de ces mêmes échantillons se caractérisent par la présence d'un pic intense vers 272 eV, correspondant au

carbone, et d'un pic de plus faible intensité vers 515 eV correspondant à l'oxygène, les pics du métal étant pratiquement inexistants. Les Figures III.2. et III.3 montrent des spectres Auger typiques d'échantillons de Nb et de Mo avant nettoyage.

a) Elimination du carbone

L'élimination du carbone a été obtenue pour tous les échantillons par des cycles d'oxydation de quelques minutes à 2150 K sous une pression partielle d'oxygène de 10^{-7} torr, suivis d'un chauffage de quelques secondes à 2100 K sous ultra-vide ($p < 10^{-9}$ torr). A la suite de ce traitement, nous avons toujours observé la disparition du pic Auger du carbone et l'apparition des pics Auger caractéristiques du métal (2), comme le montrent les Figures III.2-5. En outre, un chauffage de plusieurs heures à haute température ($T > 2100$ K) des différents échantillons n'a pas permis de mettre en évidence une éventuelle ségrégation vers la surface du carbone dissous.

b) Elimination de l'oxygène

- Pour les différents échantillons de Mo et de W, un simple flash de quelques secondes à 2100 K permet d'observer, d'une part un spectre Auger ne présentant plus le pic caractéristique de l'oxygène (Fig. III.2 et III.3), et d'autre part le cliché de DEL attendu (Fig. III.6). Cette procédure de nettoyage est conforme aux différents travaux publiés dans la littérature (3-9), qui ont montré qu'entre 1200 K et 2000 K l'oxygène se désorbe sous la forme atomique et que les différents oxydes de Mo et de W sont très volatiles.

- Le comportement de l'oxygène sur des surfaces de Nb et Ta est très différent, comme l'ont mentionné plusieurs auteurs (6,10-19). Sur ces surfaces, l'oxygène est fortement lié (13,19) et ne se désorbe pratiquement pas sous forme atomique, mais sous forme d'oxydes (16,17). L'élimination de ces oxydes très peu volatiles nécessite un chauffage à

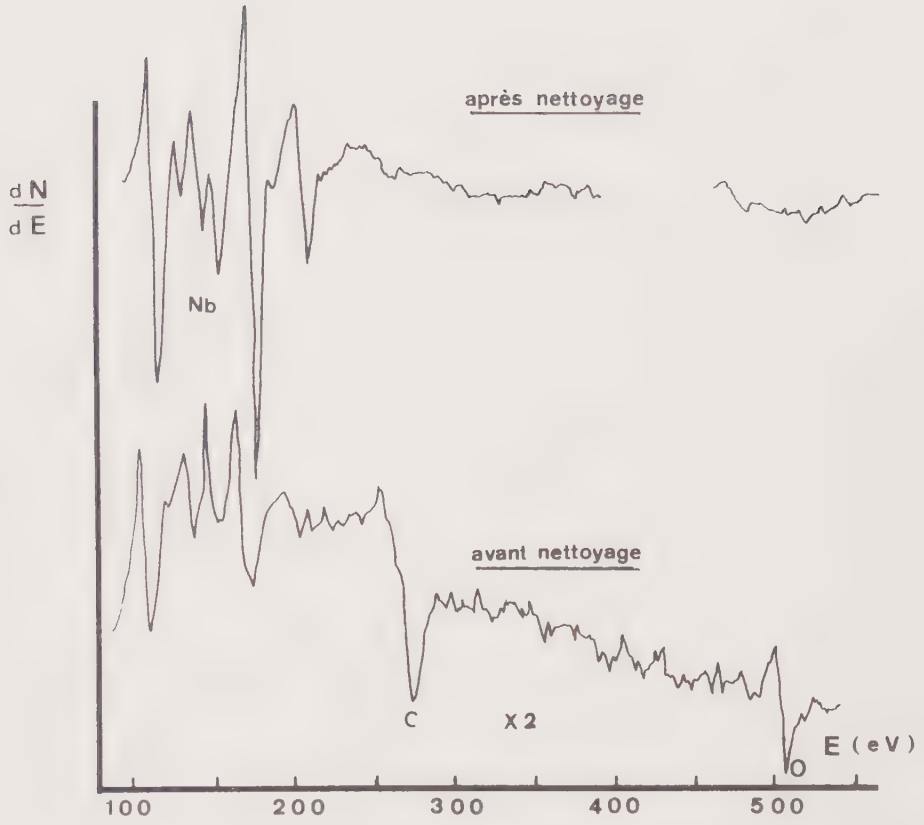


Figure III.2

Spectres Auger d'un échantillon de niobium

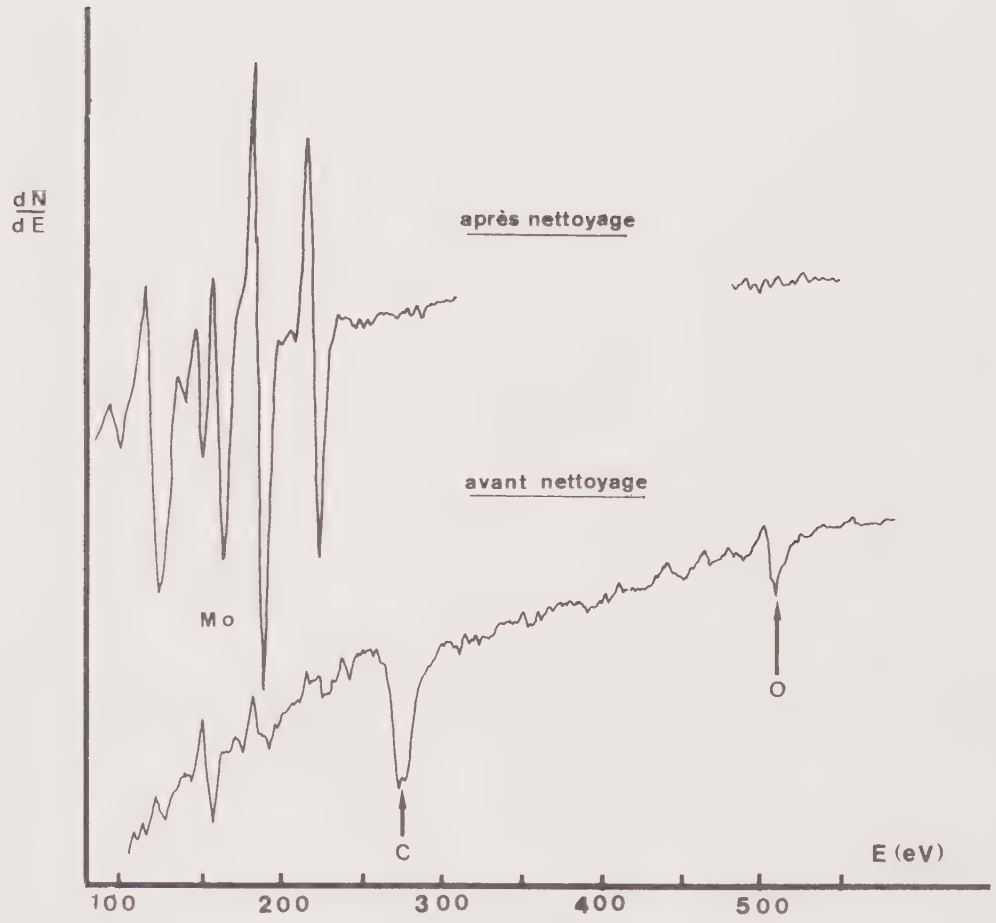


Figure III.3

Spectres Auger d'un échantillon de molybdène

Figure III.4

Spectre Auger d'un échantillon de tantale

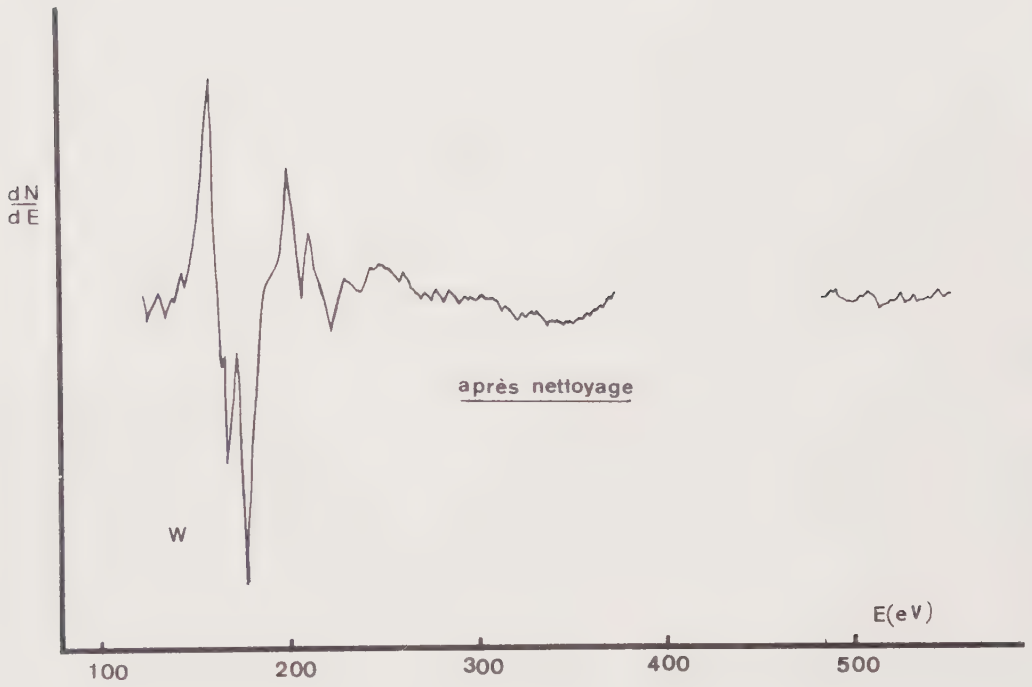


Figure III.5

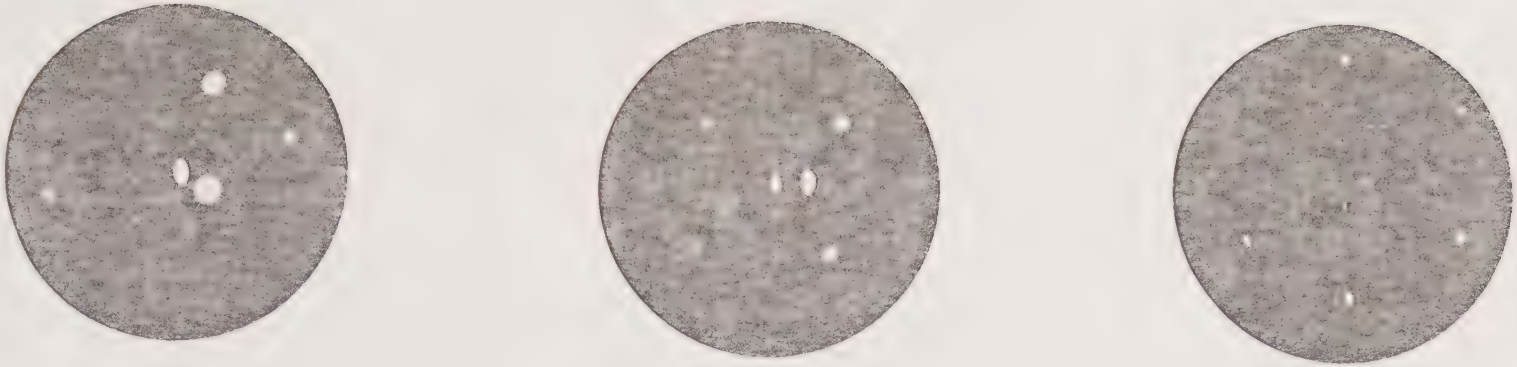
Spectre Auger d'un échantillon de tungstène

très haute température (16,17) ; un flash vers 2100 K ne suffit pas à éliminer totalement l'oxygène puisque l'on observe toujours un pic Auger vers 515 eV ainsi que différentes surstructures en DEL. Nous décrirons plus particulièrement les problèmes posés par le nettoyage de ces deux métaux, qui nécessite un traitement à des températures supérieures à 2600 K.

i) Echantillons de niobium

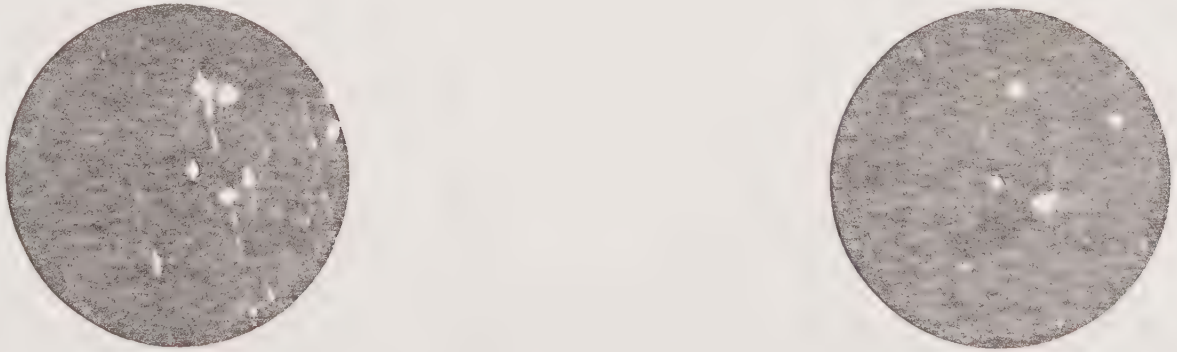
La Figure III.7 représente le cliché de DEL de la face (110) du niobium après plusieurs flashes à des températures comprises entre 1900 K et 2400 K. Ce cliché correspond à une surstructure très stable, assez proche de celle déjà observée par Pantel, Bujor et Bardolle (13) pour le système O-Nb(110). Par contre, après un flash de plusieurs secondes à une température légèrement supérieure à 2600 K, donc très proche du point de fusion, le cliché de DEL correspond bien à celui de la face (110), comme le montre la Figure III.7.

Un tel traitement nous a également permis d'observer pour la face (100) le cliché de DEL attendu. Par contre, pour la face (111), et ceci malgré de nombreux recuits et des flashes répétés à des températures légèrement supérieures à 2600 K, il n'a pas été possible d'observer le cliché de DEL correspondant à la structure (1 x 1) pure ; de nombreuses taches supplémentaires, placées sur les côtés et les diagonales de l'hexagone, étaient toujours présentes. Un tel cliché n'a pas été observé par Pantel et col. (13) lors du nettoyage et des différentes étapes d'oxydation de la face (111) de Nb. Ces taches supplémentaires ne sont donc probablement pas dues à la présence d'oxygène, mais proviennent plutôt d'un défaut d'orientation de la surface par rapport au plan (111) (désorientation supérieure à 2°). L'effet d'une telle désorientation sur un cliché de DEL et l'impossibilité d'éliminer celle-ci par des traitements thermiques ont été mentionnés par Haas (10) pour la face (110) du niobium.



a) b) c)

Figure III.6. Clichés de DEL des échantillons de molybdène : a) face (110), E_p = 139 eV ; b) face (100) E_p = 98 eV ; c) face (111), E_p = 104 eV.



a) b)

Figure III.7. Clichés de DEL de l'échantillon Nb (110) : a) après flash < 2400 K ; b) après flash vers 2600 K (E_p = 80 eV)

ii) Echantillons de tantale

L'élimination de l'oxygène sur les monocristaux de tantale a nécessité des flashes de plusieurs secondes à des températures supérieures à 2650 K. Le spectre Auger obtenu après un tel flash est représenté sur la Figure III.4 ; il indique la disparition quasi totale de l'oxygène. Cependant, les clichés de DEL obtenus pour les faces (110) et (100) du tantale ne correspondent pas aux structures attendues. Le cliché correspondant à la face (100) semble indiquer une surstructure de type c(2x2), alors que le cliché correspondant à la face (110) semble indiquer une adsorption suivant les rangées <10>. Ainsi, ces échantillons de tantale présentent bien l'orientation cristalline attendue, mais ils semblent caractérisés, à la température ambiante, par la présence d'impuretés non décelables sur le spectre Auger, probablement de l'hydrogène. Nous tenterons de déterminer si ces impuretés sont encore présentes à haute température lors des expériences de désorption.

III.2.B. *Caractérisation des surfaces à haute température (1700-2400 K)*

a) Mesure de la durée de vie des halogènes

La durée de vie d'un adatome dépend généralement fortement de l'état de propreté de la surface ; ce fait a été mentionné par différents auteurs (20-22). Dans la gamme de température (1700-2400 K) et de pression ($p < 10^{-9}$ torr) où sont effectuées nos expériences, nous avons mis en évidence, par la mesure des durées de vie des halogènes, que les surfaces de molybdène et de tungstène avaient un comportement différent de celui des surfaces de niobium et de tantale.

La durée de vie des halogènes sur Mo ou W n'est pas modifiée par un chauffage préalable de l'échantillon, même à des températures de l'ordre de 2600 K. L'introduction d'oxygène sous faible pression conduit,

tant pour Mo que pour W, à une diminution sensible de la durée de vie, comme le montre la Figure III.8.a ; cette diminution est d'autant plus importante que la température à laquelle la mesure est effectuée est plus petite. Cependant, dès l'arrêt de l'introduction d'oxygène, nous avons toujours observé que la durée de vie reprenait sa valeur initiale.

En ce qui concerne les surfaces de Nb et Ta, la situation est assez différente. En effet, nous avons observé que la durée de vie d'un adatome donné dépendait pour ces deux métaux de la température à laquelle la surface avait été soumise préalablement ; ainsi, nous avons observé qu'il était nécessaire, pour obtenir des mesures reproductibles, de porter la surface, immédiatement avant la mesure, à une température égale ou supérieure à 2600 K ; ce point est illustré pour le système Cl/Nb(111) sur la Figure III.8.b. Une confirmation de ce résultat a été obtenue en introduisant de l'oxygène sous faible pression ; ainsi, comme le montre la Figure III.8.c., la diminution de la durée de vie de Cl sur Ta (100) est d'autant plus grande que le temps d'exposition en oxygène est plus élevé. Après l'arrêt de l'introduction de l'oxygène, un chauffage de l'échantillon à des températures égales ou supérieures à 2600 K, pendant quelques secondes pour Nb et pendant 30 secondes pour Ta, est nécessaire pour obtenir de nouveau des durées de vie reproductibles.

Ces différents faits expérimentaux suggèrent que la mesure de la durée de vie des halogènes fournit des informations sur l'état de propreté des surfaces. Ces résultats semblent indiquer :

. que les surfaces de Mo et de W ne présentent pas d'états d'oxydation stables au dessus de 1700 K

. que les surfaces de Nb et de Ta présentent par contre un état d'oxydation stable entre 1700 K et 2300 K. Bien que nos expériences aient toujours été effectuées avec des pressions meilleures que 10^{-9} torr, la présence dans les gaz résiduels de molécules d'eau conduit probablement à une oxydation lente de ces surfaces ; un chauffage à une température au moins égale à 2600 K, immédiatement avant la mesure, est nécessaire pour obtenir des durées de vie reproductibles.

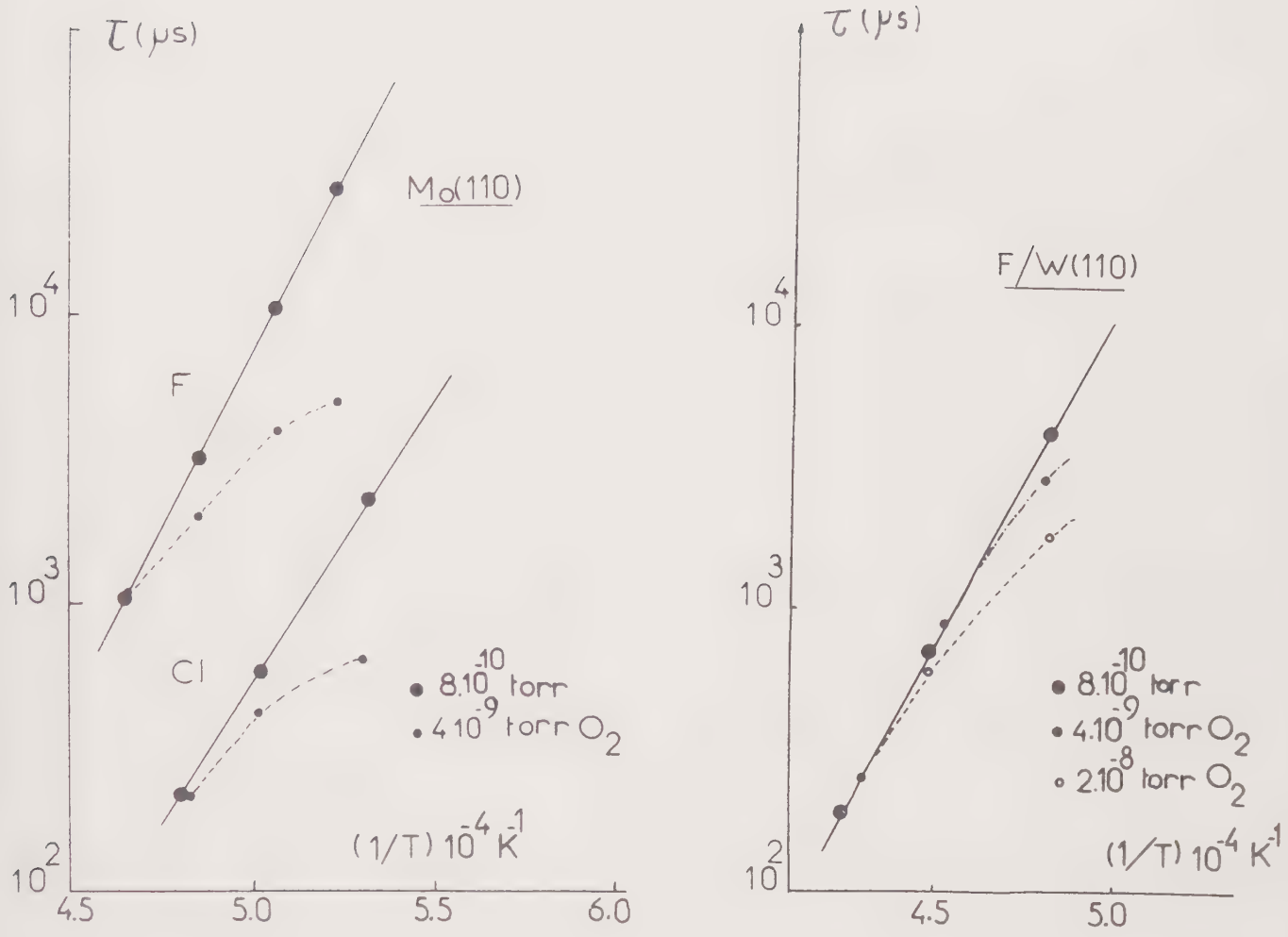


Figure III.8.a

Influence d'une pression partielle d'oxygène sur la durée de vie des halogènes pour des surfaces Mo(110) et W(110).

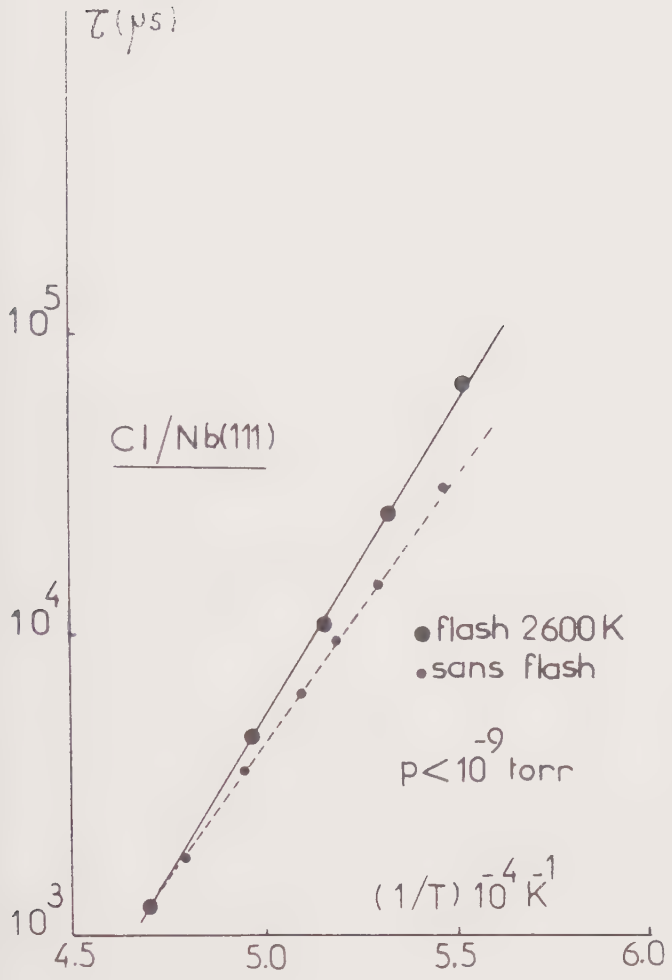


Figure III.8.b

Influence d'un flash à 2600 K sur la mesure de la durée de vie de Cl sur Nb(111)

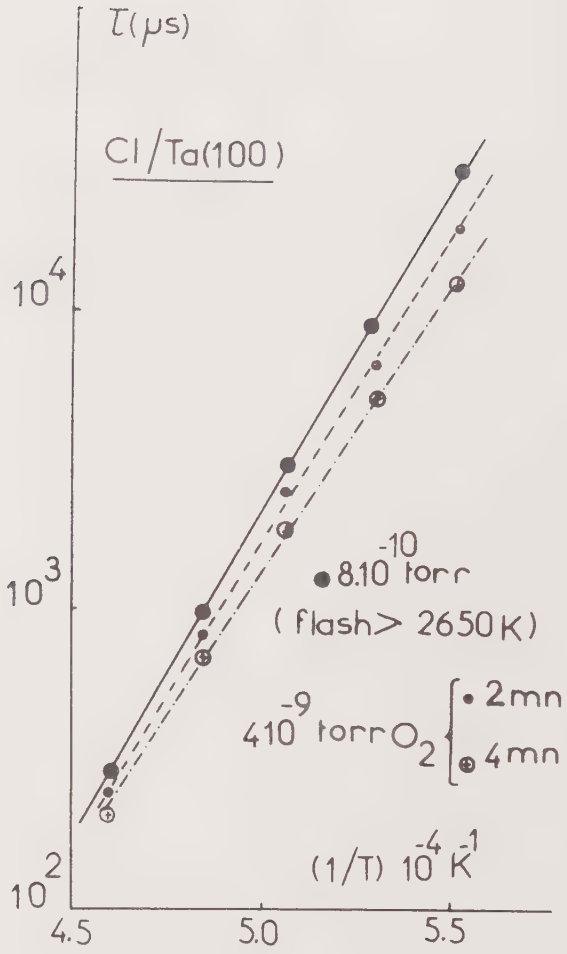


Figure III.8.c

Influence d'une pression partielle d'oxygène sur la durée de vie de Cl sur Ta(100)

Afin de nous assurer de l'état de ces surfaces, nous avons déterminé leur travail de sortie électronique.

b) Mesure du travail de sortie électronique des surfaces

Le travail de sortie ϕ est une grandeur fondamentale caractérisant une surface (Cf § II.1.B). De nombreux travaux ont montré que ϕ dépend non seulement de la nature et de l'orientation de la surface (23), mais également de la présence d'impuretés. Ainsi, la présence d'oxygène sur les différentes faces de Nb (13,24), de Mo (4), de Ta (20) et de W (7,8), modifie le travail de sortie. Par exemple, pour les systèmes O/Mo(100) (4), et O/Nb(110), (100) et (111) (13,24), une diminution de de l'ordre de 0,3 eV a été observée à haute température pour un taux de recouvrement voisin de 0,4.

Comme nous l'avons souligné au paragraphe I.3, le travail de sortie ϕ intervient directement dans le degré d'ionisation négative de surface $\alpha = J_-/J_o$, donné par la loi de Saha-Langmuir (Cf § I.3.A), J_- et J_o représentant les flux d'ions négatifs et d'espèces neutres désorbés. En régime stationnaire, le taux de recouvrement de la surface en adatomes est constant, et si J représente le flux d'espèces incidentes, on peut écrire $J = J_- + J_o$. Le coefficient d'ionisation négative de surface défini par $\beta = J_-/J$ est donc lié au degré d'ionisation α par la relation $\beta = \alpha/(1+\alpha)$; lorsque α est très inférieur à 1, ce qui est le cas pour l'ensemble des expériences réalisées dans ce travail, comme nous l'avons montré au paragraphe I.3, β peut être assimilé à α. En régime stationnaire, la mesure de J^- et de J pour un halogène donné permet donc de déterminer le travail de sortie électronique de la surface ; en comparant cette valeur à celles données dans la littérature, il est possible de préciser l'état de la surface (propreté et structure cristalline) au voisinage du site de désorption des adatomes.

La détermination absolue des flux J et J_- est très délicate. Néanmoins, nous avons pu montrer (25) que la mesure, en régime stationnaire,

du flux d'ions positifs incidents $I(X^+)$ et du flux d'ions négatifs collectés $I(X^-)$ permettait, dans certaines conditions, de déterminer le coefficient d'ionisation β à partir de la relation :

$$\beta = \mathcal{f} \frac{I(X^-)}{I(X^+)} \qquad \text{(III.1)}$$

Dans cette relation, $\mathcal{f}$ est un coefficient qui dépend de différents facteurs, notamment du coefficient de réflexion des ions positifs sur la surface et de l'efficacité d'extraction et de transmission des ions négatifs. En fait, les coefficients de réflexion des ions incidents sont à peu près équivalents pour toutes les surfaces étudiées (26,27). De plus, lorsque l'émission thermoélectronique de la surface est suffisamment faible pour que la charge d'espace ait une influence négligeable, les efficacités d'extraction et de transmission des ions négatifs ne varient pas pour des conditions de focalisation données (25,28). Le coefficient $\mathcal{f}$, dans ces conditions, peut être considéré comme constant et indépendant à la fois de la nature de la surface et de la nature des ions positifs incidents ; la détermination du rapport $I(X^-)/I(X^+)$ pour des surfaces propres dont le travail de sortie est bien connu, permet donc de déterminer $\mathcal{f}$. La connaissance de $\mathcal{f}$ peut permettre de remonter au travail de sortie d'autres surfaces dont on pourra par conséquent tester à la fois l'orientation cristalline et la propreté.

Le tableau III.2.a indique les valeurs expérimentales du rapport $I(X^-)/I(X^+)$, ainsi que les coefficients d'ionisation β calculés théoriquement pour différentes surfaces de Mo et de W, qui peuvent être considérées comme propres dans nos conditions expérimentales. Ce tableau montre que le coefficient $\mathcal{f}$, calculé à partir de la relation (III.1), est sensiblement le même pour toutes les séries de mesure, la valeur moyenne étant $(5,9 \pm 1,6)\ 10^2$; la précision sur la détermination de $\mathcal{f}$ permet donc de déterminer des travaux de sortie avec une précision meilleure que 0,1 eV. Le tableau III.2.b donne les rapports $I(X^-)/I(X^+)$ mesurés expérimentalement sur différentes faces de Nb et Ta après des flashes à des températures voisines de 2650 K, ainsi que les travaux de sortie calculés pour ces surfaces en prenant $\mathcal{f} = 5,9.10^2$.

Tableau III.2.a

Détermination expérimentale du coefficient $\mathcal{L}$

Surface	*Halogène*	*T(K)*	$\frac{I(X^-)}{I(X^+)}$	ϕ *littérature (23)*	β	$\mathcal{L} = \beta\left(\frac{I(X^-)}{I(X^+)}\right)^{-1}$
Mo (100)	Cl	2040	$4{,}3.10^{-6}$	4,35 eV	$2.8.10^{-3}$	$6{,}5.10^{2}$
	F	2037	$4{,}8.10^{-8}$	4,95 eV	3.10^{-5}	$6{,}25.10^{2}$
Mo (1:0)	Cl	2000	8.10^{-8}		8.10^{-5}	10^{3}
	I	2100	$1{,}6.10^{-8}$		$6{,}1.10^{-6}$	$3{,}8.10^{2}$
W (111)	F	2040	10^{-6}	4,45 eV	$5{,}3.10^{-4}$	$5{,}3.10^{2}$
W (110)	F	2320	$6{,}9.10^{-8}$	5,20 eV	$2{,}55.10^{-5}$	$3{,}7.10^{2}$

Tableau III.2.b

Détermination du travail de sortie électronique
à partir de la mesure du rapport $I(X^-)/I(X^+)$

Surface	*Halogène*	*T(K)*	$I(X^-)/I(X^+)$	$\beta = \langle f \rangle I(X^-)/I(X^+)$ $\langle f \rangle = 5{,}9.10^2$	ϕ *expérimental*	ϕ *littérature (23)*
Nb (100)	Br	1977	$1{,}52.10^{-5}$	$8{,}85.10^{-3}$	3,93 ± 0,1 eV	4,0 eV
Nb (111)	Cl	1925	$4{,}8.10^{-6}$	$2{,}8.10^{-3}$	4,31 ± 0,1 eV	4,36 eV
Nb (110)	F	2055	10^{-7}	$5{,}9.10^{-5}$	4,84 ± 0,1 eV	4,87 eV
	Cl	2047	$2{,}3.10^{-7}$	$1{,}36.10^{-4}$	4,88 ± 0,1 eV	
	Br	2052	$5{,}8.10^{-8}$	$3{,}4.10^{-5}$	5,14 ± 0,1 eV	
	I	2067	$7{,}6.10^{-9}$	$4{,}5.10^{-6}$	4,97 ± 0,1 eV	
Ta (100)	F	1965	$6{,}4.10^{-7}$	$3{,}8.10^{-4}$	4,47 ± 0,1 eV	4,55 eV
	Cl	1985	2.10^{-6}	$1{,}2.10^{-3}$	4,48 ± 0,1 eV	
	Br	1938	$4{,}4.10^{-7}$	$2{,}2.10^{-4}$	4,50 ± 0,1 eV	
Ta (110)	F	2186	$1{,}9.10^{-7}$	$1{,}1.10^{-4}$	4,82 ± 0,1 eV	4,92 eV
	Cl	2183	$4{,}8.10^{-7}$	$2{,}8.10^{-4}$	4,84 ± 0,1 eV	

Ce tableau montre que les travaux de sortie mesurés pour les différentes surfaces de Nb et Ta sont en très bon accord avec ceux donnés dans la littérature pour des surfaces propres et d'orientation bien définie (23).

En conclusion, cette partie de notre étude montre que :

- les surfaces de molybdène et de tungstène possèdent l'orientation attendue et restent propres dans nos conditions expérimentales de pression ($p < 10^{-9}$ torr) et de température (1700 K < T < 2400 K)

- les surfaces de niobium et de tantale possèdent l'orientation attendue, excepté peut-être pour Nb(111), et que les travaux de sortie de ces surfaces, déterminés après un flash à une température d'environ 2650 K, correspondent à ceux de surfaces propres. Cet état de surface est stable pendant plusieurs minutes dans le domaine (1700-2400 K), ce qui est largement suffisant pour effectuer une mesure de durée de vie.

III.3. PARAMETRES DE DESORPTION DES HALOGENES

III.3.A. Durées de vie

Les cinétiques de désorption de F, Cl et Br adsorbés sur différentes faces cristallines de Nb, Mo, Ta et W, ont été observées dans une large gamme de températures. Dans le domaine d'énergie des ions incidents, pour lequel nous avons observé une cinétique de désorption du premier ordre (Cf III.1), la pente des droites $\ln J_-(t) = f(t)$ a permis de calculer la durée de vie des adatomes sur la surface considérée. Dans le cas particulier du système Cl/W(111), la cinétique de désorption présentait, même pour l'énergie des ions la plus basse compatible avec notre technique expérimentale (ε = 360 eV), une composante due au flux de diffusion des espèces implantées. Nous avons considéré que la contribution de cette composante était constante au cours temps, et nous avons

déterminé la durée de vie des adatomes en la retranchant des valeurs de $J_-(t)$.

L'ensemble de ces mesures a été réalisé sur des surfaces ayant subi les traitements décrits dans le paragraphe précédent et qui présentaient donc une orientation cristalline et un état de propreté bien définis. Le tableau III.3. donne les valeurs typiques à 2000 K des durées de vie de F, Cl et Br sur les différentes surfaces. Pour les systèmes Cl/W(110) et Br/Mo(110), W(110) et W(111), les durées de vie des adatomes n'ont pu être déterminées pour les deux raisons suivantes :

- Des cinétiques du premier ordre ne sont observées que lorsque l'énergie des ions positifs est bien inférieure à 500 eV et, dans ces conditions, l'intensité du faisceau incident est trop faible pour permettre une mesure valable.

- Les faces (110) de ces métaux ont un travail de sortie élevé, ce qui diminue les rendements d'ionisation négative de surface. Aux températures supérieures à 2300 K, le rendement d'ionisation est suffisamment important, mais les durées de vie des halogènes, en particulier celles de Br et de Cl, sont très petites (< quelques microsecondes) et ne peuvent être mesurées.

Pour ces mêmes raisons, les paramètres de désorption de l'iode n'ont pu être déterminés sur les différents métaux. Des difficultés technologiques, liées notamment à l'amincissement de certains échantillons, ne nous ont pas permis d'étudier les surfaces Ta(111) et W(100).

La détermination de τ n'a de sens que dans la mesure où il est possible de connaître avec précision la température de la zone de la surface sur laquelle sont focalisés les ions incidents. Cette zone est assez difficile à définir précisément ; néanmoins, compte tenu de la géométrie de l'appareillage et de la variation de la durée de vie des adatomes avec les conditions de focalisation du faisceau incident, nous pouvons affirmer que cette zone se situe toujours dans la région centrale du monocristal, région pour laquelle il existe en général un gradient de température de l'ordre de 20°C, comme nous l'avons mentionné au paragraphe II.2. ; toutefois, pour les échantillons de Nb(100) et de Nb(111),

Tableau III.3.

Valeurs typiques de la durée de vie, exprimée en secondes, des halogènes sur différentes surfaces à 2000 K

		F	Cℓ	Br
Nb	(110)	7.10^{-2}	2.10^{-3}	3.10^{-4}
	(100)	2.10^{-1}	3.10^{-3}	3.10^{-4}
	(111)	7.10^{-1}	6.10^{-3}	5.10^{-4}
Mo	(110)	3.10^{-2}	8.10^{-4}	
	(100)	2.10^{-2}	5.10^{-4}	10^{-4}
	(111)	3.10^{-2}	8.10^{-4}	10^{-4}
Ta	(110)	4.10^{-2}	3.10^{-4}	
	(100)	8.10^{-2}	10^{-3}	3.10^{-4}
W	(110)	10^{-2}		
	(111)	7.10^{-2}	10^{-3}	

ce gradient de température était plus élevé et pouvait atteindre 50°C. Les durées de vie ne pourront donc être corrélées avec précision que dans la mesure où la zone de désorption est identique pour toute une série de mesures faites à différentes températures. Ceci n'est réalisé que si les cinétiques de désorption sont observées pour des conditions identiques de focalisation du faisceau d'ions incidents. Lorsque ces conditions sont modifiées, la durée de vie τ peut varier de 10 à 20 % pour une même température T de la zone centrale de l'échantillon ; par contre, si les conditions de focalisation sont maintenues constantes, la mesure de la durée de vie τ est parfaitement reproductible.

L'incertitude sur la valeur de la durée de vie provient principalement du bruit d'ordre statistique sur la mesure du flux d'ions négatifs. Cette incertitude peut être estimée à moins de 5 %.

A partir de la valeur du flux d'ions positifs incidents I ($I < 10^{13}$ ions cm^{-2} s^{-1}) et de la durée de vie des adatomes entre 1700 et 2400 K (10^{-3} s $< \tau(F) <$ 1 s , 10^{-4} s $< \tau(Cl) < 10^{-1}$ s, 10^{-6} s $< \tau(Br) < 10^{-2}$ s), nous avons estimé le taux de recouvrement initial maximum θ_{max} correspondant à ces espèces au cours des différentes expériences de désorption, soit :

pour le fluor $\quad 10^{-5} < \theta_{max} < 10^{-2}$

pour le chlore $\quad 10^{-6} < \theta_{max} < 10^{-3}$

pour le brome $\quad 10^{-8} < \theta_{max} < 10^{-4}$

Ainsi toutes nos mesures correspondent à un taux de recouvrement inférieur à un centième de monocouche.

IV.3.B. *Energies de liaison et facteurs pré-exponentiels*

Les Figures III.9 à III.12 représentent la variation en fonction de la température de la durée de vie de F, Cl et Br sur les faces (110), (100) et (111) de Nb, Mo, Ta et W. Les différentes séries de mesure ont été effectuées dans des conditions identiques de focalisation du

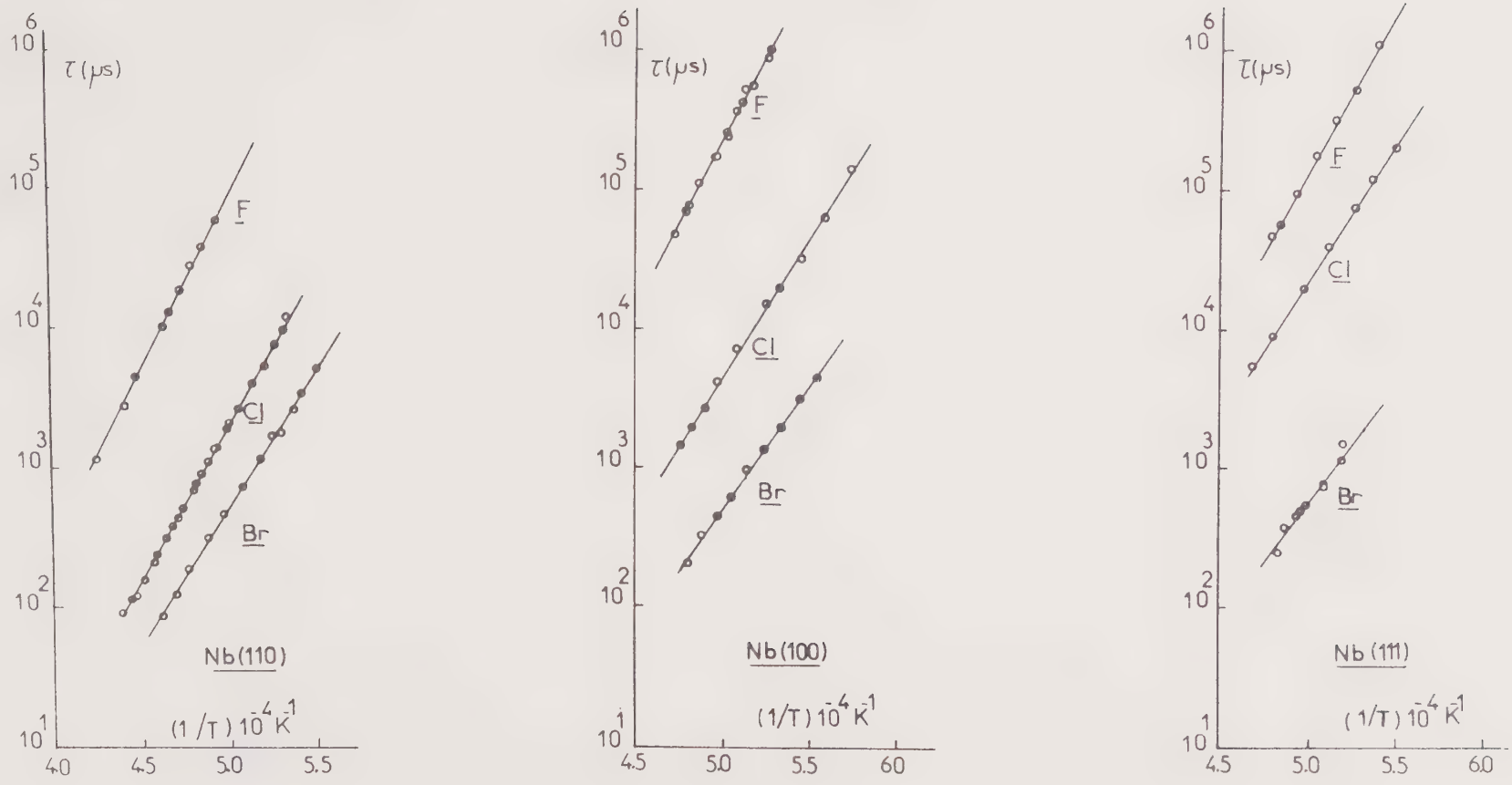


Figure III.9

Variation de la durée de vie de F, Cl et Br sur les faces (110), (100) et (111) du niobium en fonction de la température.

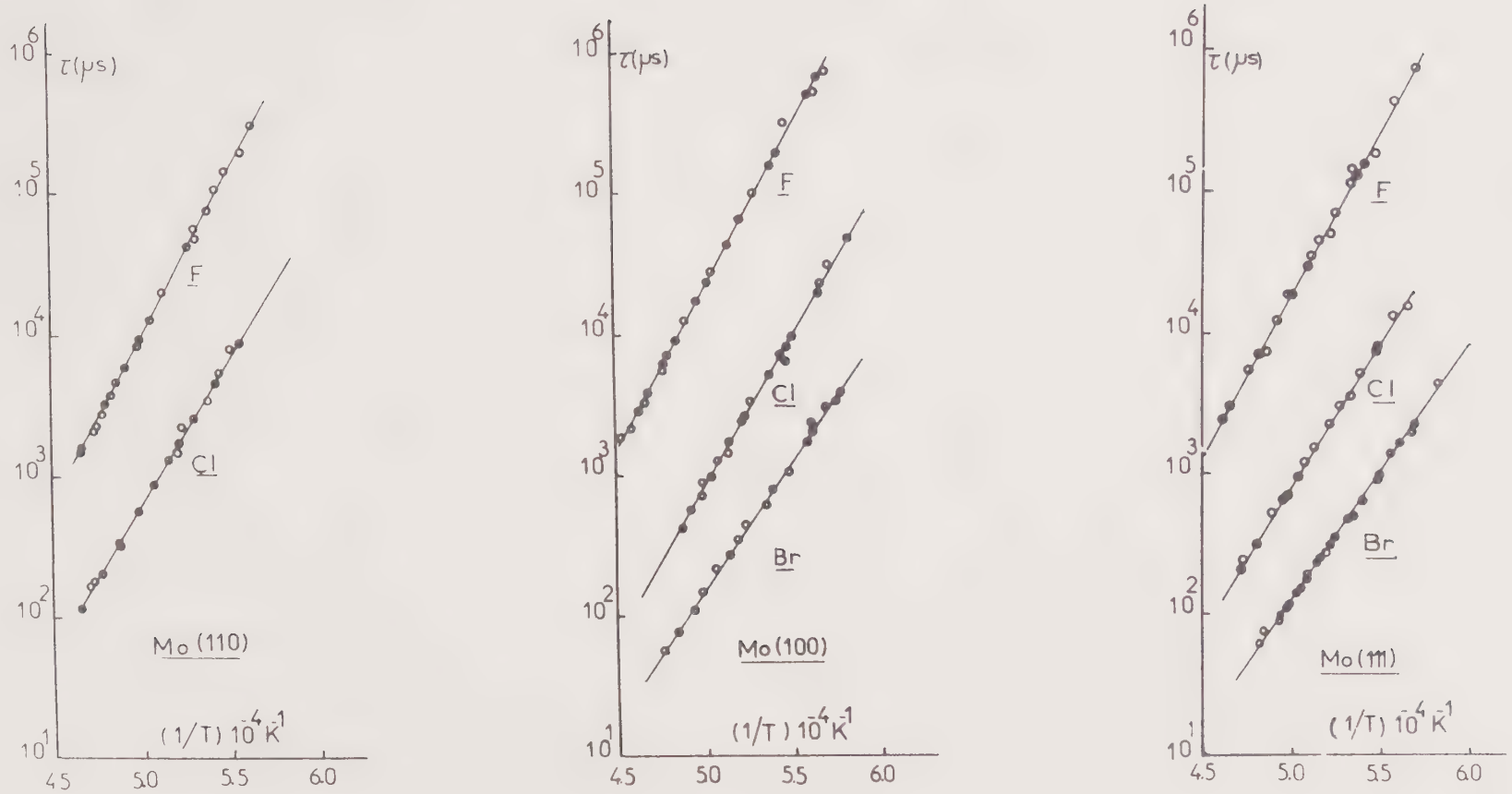


Figure III.10

Variation de la durée de vie de F, Cl et Br sur les faces (110), (100) et (111) du molybdène en fonction de la température.

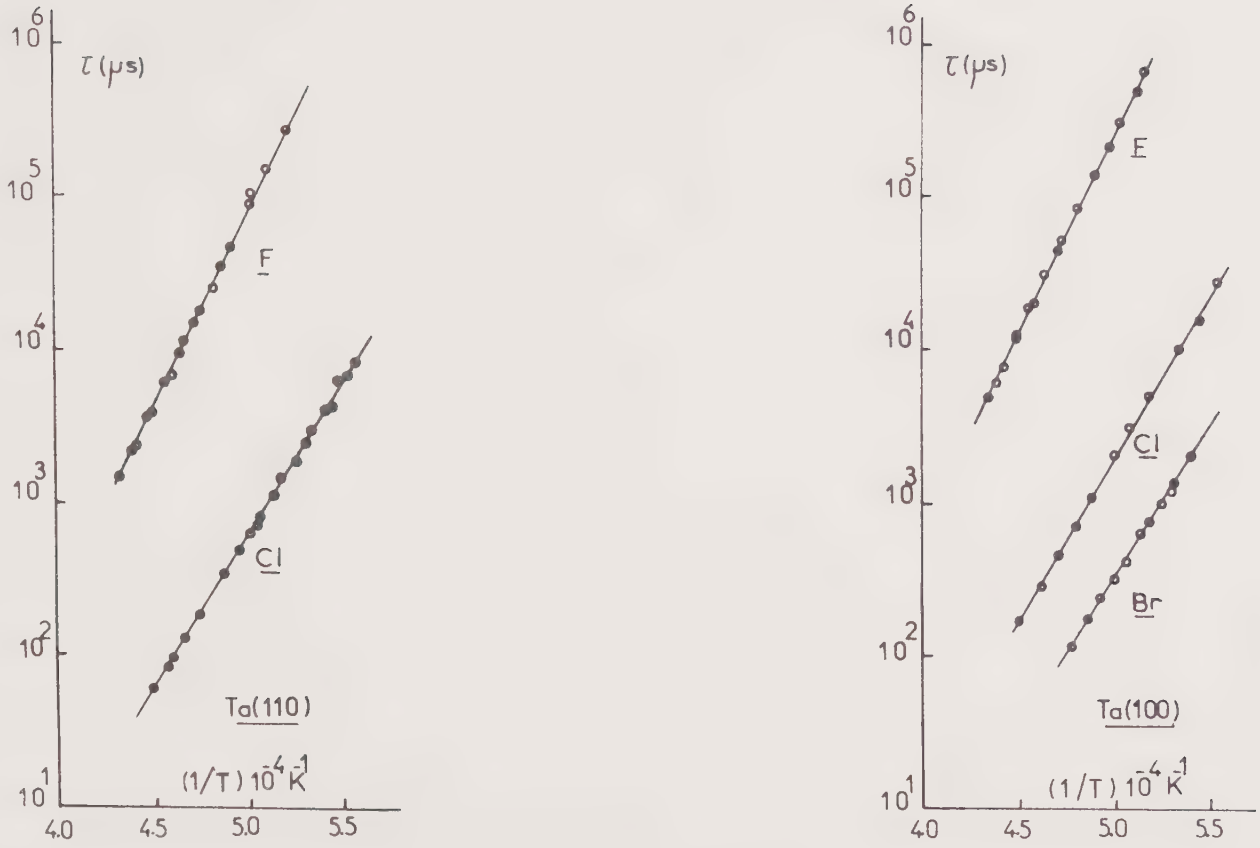


Figure III.11

Variation de la durée de vie de F, Cl et Br sur les faces (110) et (100) du tantale en fonction de la température.

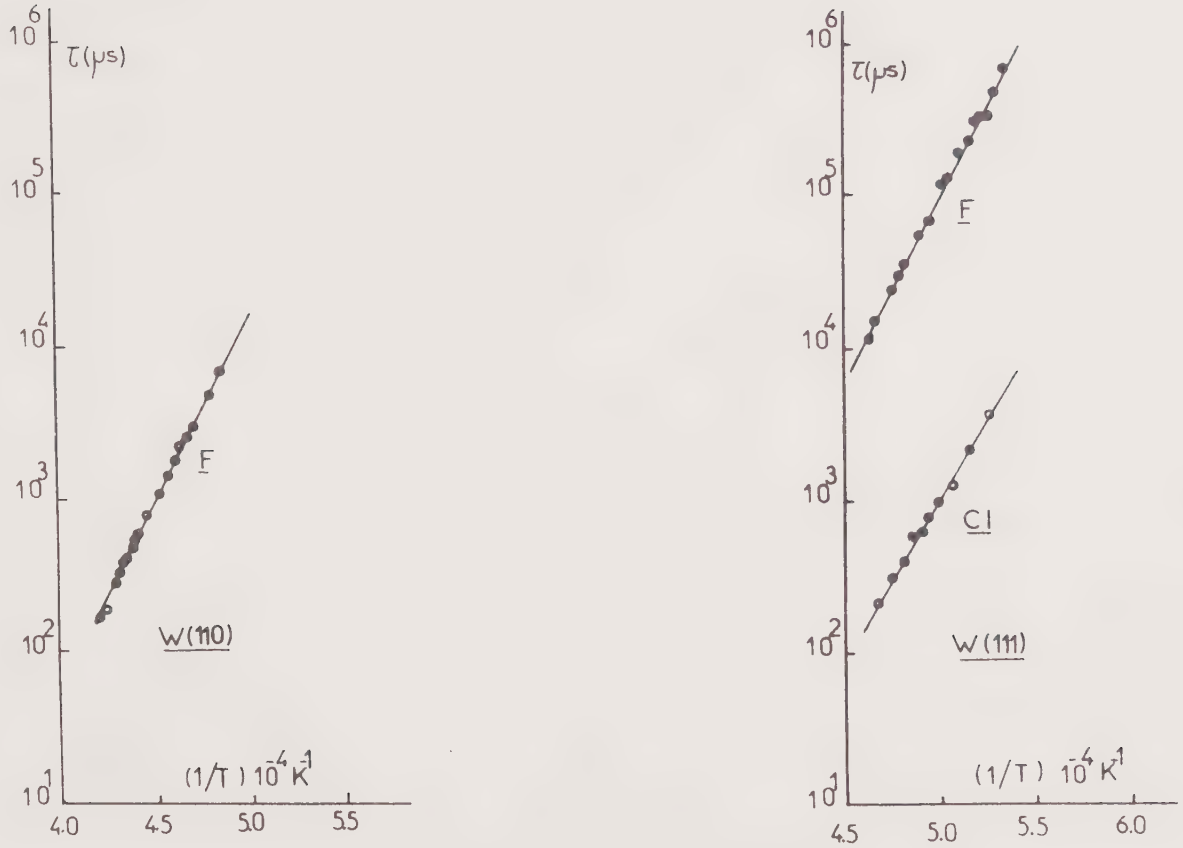


Figure III.12

Variation de la durée de vie de F et Cl sur les faces (110) et (111) du tungstène en fonction de la température.

faisceau ionique incident. Ces figures montrent que, pour chaque système, la variation de $\ln\tau$ avec $1/T$ est linéaire dans un large domaine de températures ; la loi générale $\tau = \tau_0 \exp E/kT$ est donc vérifiée, et τ_0 peut être considéré comme indépendant de T. La pente et l'ordonnée à l'origine des droites obtenues, calculées par la méthode des moindres carrés, nous ont permis de déterminer pour chaque système les valeurs de l'énergie de liaison E et du facteur pré-exponentiel τ_0 mentionnées dans le tableau III.4.

La valeur de l'énergie de liaison donnée dans ce tableau correspond à la moyenne des valeurs obtenues pour plusieurs séries de mesures. En général, la précision sur cette énergie est de l'ordre de ± 0,1 eV. Les valeurs de τ_0 données dans le tableau III.4 sont peu précises. En effet, ce facteur dépend de la valeur absolue de la température. De plus, il est calculé par extrapolation de la droite $\ln\tau = f(1/T)$ à $1/T = 0$; comme la pente de cette droite n'est connue qu'avec une précision de 0,1 à 0,2 eV, cette extrapolation est peu précise et peut conduire à des variations de τ_0 supérieures à un facteur 2. Ainsi, seul l'ordre de grandeur de ce facteur pré-exponentiel peut être retenu.

Tableau III.4

Energie de liaison et facteur pré-exponentiel des halogènes sur les faces (110), (100) et (111) de Nb, Mo, Ta et W.

La gamme de températures où ont été mesurés E et τ_0 est indiquée entre parenthèses.

		Fluor		Chlore		Brome	
		E (eV)	τ_0 (s)	E (eV)	τ_0 (s)	E (eV)	τ_0 (s)
Nb	(110)	4,85±0,1 (1960-2300 K)	$\sim 5.10^{-14}$	4,3 ±0,1 (1900-2300 K)	$\sim 3.10^{-14}$	3,8 ±0,1 (1800-2200 K)	$\sim 8.10^{-14}$
	(100)	4,75±0,2 (1850-2100 K)	$\sim 3.10^{-13}$	4,0 ±0,2 (1750-2100 K)	$\sim 3.10^{-13}$	3,6 ±0,1 (1750-2200 K)	$\sim 3.10^{-13}$
	(111)	4,75±0,2 (1900-2180 K)	$\sim 9.10^{-13}$	4,2 ±0,2 (1700-2130 K)	$\sim 10^{-13}$	3,6 ±0,3 (1850-2100 K)	$\sim 1,5.10^{-13}$
Mo	(110)	4,6 ±0,1 (1770-2150 K)	$\sim 8,10^{-14}$	4,1 ±0,1 (1800-2150 K)	$\sim 5.10^{-14}$		
	(100)	4,6 ±0,05 (1720-2180 K)	$\sim 6.10^{-14}$	4,15±0,1 (1700-2100 K)	$\sim 2.10^{-14}$	3,65 ±0,1 (1720-2100 K)	$\sim 10^{-13}$
	(111)	4,65±0,15 (1830-2180 K)	$\sim 4.10^{-14}$	4,15±0,1 (1800-2160 K)	$\sim 3.10^{-14}$	3,65 ±0,1 (1750-2075 K)	$\sim 7.10^{-14}$
Ta	(110)	4,75±0,1 (1900-2300 K)	$\sim 5.10^{-14}$	4,0 ±0,1 (1800-2230 K)	$\sim 3.10^{-14}$		
	(100)	5,1 ±0,1 (1970-2300 K)	$\sim 1,5.10^{-14}$	4,3 ±0,1 (1750-2250 K)	$\sim 2.10^{-14}$	4,0 ± 0,1 (1850-2100 K)	$\sim 1,5.10^{-14}$
W	(110)	4,8 ±0,1 (2050-2400 K)	$\sim 10^{-14}$				
	(111)	4,85±0,1 (1880-2200 K)	$\sim 5.10^{-14}$	4,1 ±0,1 (1900-2150 K)	$\sim 6.10^{-14}$		

Bibliographie

(1) G. BOLBACH, J.C. BLAIS, A. BRUNOT et A. MARILIER, Surf. Sci. 84 (1979) 190.

(2) L.E. DAVIS, N.C. Mac DONALD, P.W.. PALMBERG, G.E. RIACH et R.E. WEBER, Handbook of Auger Electron Spectroscopy, 2nd Edition, Physical Electronics Industries Inc. (Minnesota).

(3) M. KOBAYASHI, M. KIN et Y. TUZI, Proc. 7th Intern. Vac. Congr. & 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces, Vol. II (Vienne, 1977) 1023.

(4) E. BAUER et H. POPPA, Surf. Sci. 88 (1979) 31.

(5) C. LEUNG, M. WASS et R. GOMER, Surf. Sci. 66 (1977) 67.

(6) F.C. TOMPKINS, dans "Chimisorption of Gases on Metals", Academic Press (1978).

(7) T. ENGEL, H. NIEHUS et E. BAUER, Surf. Sci. 52 (1975) 237.

(8) E. BAUER et T. ENGEL, Surf. Sci. 71 (1978) 695.

(9) E. BAUER, H. POPPA et Y. VISWANATH, Surf. Sci. 58 (1976) 517.

(10) T.W. HAAS, Surf. Sci. 5 (1966) 345.

(11) T.W. HAAS, A.G. JACKSON et M.P. HOOKER, J. Chem. Phys. 46 (1967) 3025.

(12) H.H. FARRELL, H.S. ISAACS et M. STRONGIN, Surf. Sci. 38 (1973) 18.

(13) R. PANTEL, M. BUJOR et J. BARDOLLE, Surf. Sci. 62 (1977) 589.

(14) J. JUPILLE, Thèse de Doctorat d'Etat, Nancy (1974).

(15) K.H. RIEDER, Applications of Surface Science 4 (1980) 183.

(16) M.A. CHESTERS, B.J. HOPKINS et M.R. LEGGETT, Surf. Sci. 43 (1974) 1.

(17) N. PACIA, J.A. DUMESIC, B. WEBER et A. CASSUTO, J. of Chemical Society Faraday Transaction, I, 72 (1976) 1919.

(18) S.M. KO et L.D. SCHMIDT, Surf. Sci. 47 (1975) 557.

(19) I. TOYOSHIMA et G.A. SOMORJAI, Catal. Rev. Sci. Eng. 19 (1979) 105.

(20) J.N. SMITH Jr, J. WOLLESWINKEL et J. LOS, Surf. Sci. 22 (1970) 411.

(21) R. MULLER et H.W. WASSMUTH, Surf. Sci. 40 (1973) 15.

(22) H.W. WASSMUTH et R. MULLER, Surf. Sci. 46 (1974) 441.

(23) J. HOLZL et F.K. SCHULTE, dans "Work function of metals", Solid Surfaces in Physics, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 85, Springer Verlag (1979).

(24) J. JUPILLE, B. BIGEARD, J. FUSY et A. CASSUTO, Surf. Sci. 84 (1979) 190.

(25) J.C. BLAIS et G. BOLBACH, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics 24 (1977) 413.

(26) G. CARTER et J.S. COLLIGON, dans "Ion Bombardment of Solids", Heinemann Educational Books Ltd, London (1968).

(27) G.M. Mc CRACKEN, Rep. Prog. Phys. 38 (1975) 241.

(28) J.C. BLAIS, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1977).

Chapitre IV

DISCUSSION

IV.1. DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX. COMPARAISON AVEC LA LITTERATURE

IV.1.A. Durées de vie des halogènes

Nos résultats montrent que, pour une température et une surface données, la durée de vie decroît lorsque l'on passe du fluor au chlore puis au brome. D'autre part, pour un halogène donné, la durée de vie ne semble pas varier avec la nature du métal et l'orientation cristallographique du plan de surface. Les valeurs typiques à 2000 K sont :

$\tau(F) = 5.10^{-2}$ s, $\tau(Cl) = 8.10^{-4}$ s, $\tau(Br) = 1{,}5.10^{-4}$ s
(Cf tableau III.3.)

Toutefois, nous avons observé pour les faces (100) et (111) du niobium des durées de vie supérieures à ces valeurs typiques.

En général, les durées de vie figurant dans la littérature ont été déterminées à plus basse température ; nous ne pouvons donc comparer nos valeurs qu'à celles calculées à 2000 K, à partir de l'énergie de liaison E et du facteur pré-exponentiel τ_0 publiés pour chaque système. Ainsi, d'après Scheer et col. (1), les durées de vie de F, Cl et Br sur Mo(100) seraient environ cent fois plus faibles que les valeurs mentionnées ci-dessus. Par contre, d'après les résultats plus récents de Bonczek et col. (2) sur W(111) d'une part, de Biedermann et col. (3) et

de Kramer et col. (4) sur W(100) d'autre part, la durée de vie de Cl serait du même ordre de grandeur que celle déterminée dans notre travail. Enfin, selon Bonczek (2), la durée de vie de Cl sur W(110) serait environ cent fois plus élevée. On peut donc remarquer qu'il existe une dispersion importante des résultats expérimentaux ; cette dispersion ne peut pas être attribuée à :

. la méthodologie utilisée ; en effet, Scheer et col. (1) ainsi que Biedermann et col. (3) ont utilisé une méthode de jet moléculaire, alors que Bonczek et col. (2) ainsi que Kramer et col. (4) ont utilisé une méthode de désorption thermique programmée.

. la précision sur la mesure de la durée de vie, celle-ci étant meilleure que 10 %.

. des erreurs systématiques sur l'évaluation de la température réelle. Une erreur de 100 K sur cette évaluation n'entraînerait qu'une modification d'un facteur 3 de la durée de vie ; or, une telle erreur paraît improbable, car elle ne permettrait pas de retrouver avec un aussi bon accord entre les auteurs les énergies de liaison (Cf. § IV.1. B) ; par exemple, une même série de mesures de durées de vie conduisant, dans la gamme (1700-2000 K) à une énergie de 4 eV, conduirait respectivement à 3,55 eV et 4,45 eV dans les gammes (1600-1900 K) et (1800-2100 K).

IV.1.B. Energies de liaison et facteurs pré-exponentiels des halogènes

Nos résultats montrent que, pour une surface donnée, l'énergie de liaison E diminue lorsque l'on passe du fluor au chlore puis au brome. De plus, dans la limite de la précision expérimentale, il n'apparaît pas de variation significative de l'énergie de liaison d'un halogène donné avec l'orientation cristalline [(110), (100) ou (111)] et la nature (Nb, Mo, Ta, ou W) de la surface ; ainsi, les valeurs moyennes des énergies de liaison déterminées dans ce travail sont :

E(F) = 4,75 eV, E(Cl) = 4,1 eV, E(Br) = 3,75 eV.

Nos résultats montrent également qu'aucune corrélation vraiment significative ne peut être faite entre la valeur du facteur pré-exponentiel τ_0, la nature de l'halogène, l'orientation cristalline ou la nature de la surface. Nous avons trouvé cependant que, pour les échantillons de niobium (100) et (111), les valeurs de τ_0 sont supérieures à 10^{-13} s, alors que les valeurs correspondant aux autres systèmes sont comprises entre 10^{-14} s et 10^{-13} s.

Dans le tableau IV.1 sont mentionnés les différents résultats concernant E et τ_0 publiés dans la littérature.

i) Energies de liaison

Ce tableau montre l'excellent accord entre nos résultats et ceux publiés dans la littérature pour les systèmes F, Cl, Br/Mo(100) (1) et Cl/W(111) (2). L'ensemble de nos résultats montrant l'indépendance de l'énergie de liaison avec l'orientation de la surface, il y a tout lieu de penser que l'énergie de liaison de Cl sur W(110) et (100) est voisine de 4,1 eV, bien qu'il ne nous ait pas été possible d'étudier ces systèmes ; cette valeur serait en bon accord avec celles données par Biedermann et col. (3), Kramer et col. (4) et Price et col. (5) pour le système Cl/W(100). Par contre, l'énergie de liaison de Cl sur W(110) déterminée par Bonczek et col. (2) est de 1,5 eV, ce qui indiquerait l'existence d'un effet d'anisotropie très important entre les faces (110) et (111) du tungstène. Cet effet d'anisotropie est en contradiction avec l'ensemble de nos résultats ; il est de plus beaucoup plus important que celui observé pour tous les autres systèmes d'adsorption (H, N, O (26) et métal de transition (8,9) sur métal de transition), ce qui, a priori, paraît très surprenant.

ii) Facteurs pré-exponentiels

On peut remarquer que, contrairement à ce qui est observé pour les énergies de liaison, les valeurs expérimentales du facteur τ_0 sont très

Tableau VI.1

Comparaison entre les énergies de liaison et les facteurs pré-exponentiels déterminés dans ce travail et ceux publiés dans la littérature pour de faibles taux de recouvrement.

	F		Cℓ		Br	
	E (eV)	τ_0(s)	E (eV)	τ_0 (s)	E (eV)	τ_0(s)
Ce travail	4,75	10^{-14}-10^{-13}	4,1	10^{-14}-10^{-13}	3,7	10^{-14}-10^{-13}
Mo (100) (1)	4,65	3.10^{-16}	4,1	3.10^{-16}	3,7	2.10^{-15}
W (100) (3)			4,2	6.10^{-15}		
W (100) (4)			3,8	10^{-13}		
W (100) (5,6)			4,3 (5)		3,3 (6)	
W (111) (2)			4,0	10^{-14}		
W (110) (2)			1,5	10^{-5}		

dispersées. Des erreurs systématiques, notamment sur la détermination de la valeur absolue de la température, peuvent conduire à des différences relativement importantes d'un auteur à l'autre (un facteur 2 ou 3) ; toutefois, cet argument ne peut être invoqué pour expliquer les différences considérables observées par exemple entre les valeurs de Scheer et col. (1) et les nôtres.

Dans le paragraphe suivant nous tenterons de définir la signification physique de ces résultats.

IV.2. INTERPRETATION DES RESULTATS

IV.2.A. Facteurs pré-exponentiels

Nous avons souligné dans le chapitre I que certaines théories de la désorption permettaient de prévoir l'ordre de grandeur du facteur pré-exponentiel τ_0. D'après le modèle d'adsorption localisé proposé par Armand (10), les valeurs de τ_0 peuvent être comprises entre 10^{-12} s et 10^{-16} s. Par contre, Scheer et col. (11) envisagent deux situations extrêmes : i) une adsorption complètement localisée pour laquelle τ_0 dépend de la température suivant une loi en $1/T^2$, l'ordre de grandeur de τ_0 à 2000 K étant de 10^{-17} s ; ii) une adsorption où les adatomes sont complètement mobiles (gaz à deux dimensions) pour laquelle τ_0 est indépendant de la température et est voisin de 10^{-13} s. On peut comprendre qualitativement ce dernier modèle en remarquant que :
i) le mouvement de vibration normal à la surface d'un adatome est moins corrélé à celui des atomes de surface dans le cas d'une adsorption mobile que dans le cas d'une adsorption localisée ; ii) le passage de l'adatome d'un site à un autre ne se produit pas instantanément ; en conséquence, l'adatome mobile mettra plus de temps à rassembler les conditions énergétiques nécessaires à sa désorption que l'adatome localisé, et sa durée de vie en surface sera plus importante.

Selon Kramer et col. (4), le chlore est mobile dès 300 K sur la face (100) de W, alors que d'autres auteurs (5) considèrent que Cl ne devient mobile que vers 800 K. Sur une même surface, il a été montré (5-7) que, pour des températures supérieures à 1000 K, la mobilité augmente de Cl à I. Ces études qualitatives sur la mobilité des halogènes ont été faites à des taux de recouvrement élevés, pour lesquels des surstructures étaient observées en DEL. Bien qu'il soit difficile de dire dans quelle mesure les interactions latérales modifient la mobilité, on peut raisonnablement penser que les halogènes sont également mobiles à bas taux de recouvrement et à haute température. Le modèle d'Armand (10) correspondant à une adsorption complètement localisée, semble donc difficilement applicable aux halogènes. Si l'on se réfère par contre aux valeurs limites de τ_0 calculées à partir du modèle développé par Scheer et col. (11), nous devons admettre que :

. dans nos expériences F, Cl et Br sont complètement mobiles sur les faces (110), (100) et (111) de Nb, Mo, Ta et W ; il doit en être de même pour Cl dans les expériences de Biedermann et col. (3), Kramer et col. (4) sur la face (100) de W, ainsi que dans celles de Bonczek et col. (2) sur la face (111) de W. Notre étude systématique ne permet pas de mettre en évidence une différence de mobilité des halogènes sur les faces (110), (100) et (111). Si la mobilité des halogènes est plus importante sur la face dense (110) que sur les faces moins denses (100) et (111), comme on pourrait s'y attendre, il faut penser que les variations de τ_0 correspondantes sont inférieures aux fluctuations des mesures.

. dans les expériences de Scheer et col. (1), F, Cl et Br sont par complètement localisés sur la face (100) de Mo.

. la valeur très élevée de τ_0 ($\sim 10^{-5}$ s) déterminée par Bonczek et col. (2) pour le chlore sur la face (110) de W ne peut être expliquée.

Ainsi, pour les systèmes F, Cl et Br/Mo(100), l'interprétation des résultats expérimentaux à partir du modèle de Scheer et col. (11) aboutit à des conclusions contradictoires selon les auteurs : une adsorption complètement délocalisée d'une part, et complètement localisée d'autre part ; il faut souligner toutefois que ce dernier type d'adsorption est

en contradiction avec les résultats expérimentaux sur la mobilité des halogènes cités précédemment (4-7). L'origine de ces divergences pourrait être recherchée dans certaines particularités des surfaces étudiées : présence d'impuretés ou de défauts, ou dans l'existence d'interactions entre les adatomes. Plusieurs auteurs (12-14) ont souligné que les paramètres de désorption E et τ_0 d'un atome de potassium ou d'indium adsorbé sur une surface de tungstène étaient modifiés par la présence d'impuretés telles que H, C, N et O. Bien que le taux de recouvrement en impuretés ne soit en général pas précisé, on peut noter que la présence d'hydrogène ou de carbone ne modifie pas sensiblement E, alors qu'elle entraîne des variations d'un facteur 10 de τ_0 (12) ; par contre la présence d'oxygène ou d'azote conduit à une diminution de E et à une augmentation de τ_0 (12-14). Ainsi, pour le système K/W (12), les valeurs de E et τ_0, respectivement égales à 2,36 eV et $2{,}4.10^{-13}$ s pour une surface propre, sont égales à 0,45 eV et 3.10^{-6} s pour une surface partiellement recouverte d'oxygène. De plus, nos expériences ont toujours montré que, pour les halogènes, la durée de vie τ diminuait en présence d'oxygène ; cette diminution de la durée de vie entrainait une diminution apparente de E et une augmentation de τ_0 (par exemple, pour le système Cl/Nb(100), E variait de 4,15 eV à 3,6 eV et τ_0 de 10^{-13} s à 10^{-11} s).

Il n'existe, à notre connaissance, aucune étude expérimentale permettant d'établir des corrélations entre la valeur du facteur τ_0 et la présence de défauts sur la surface dans le cas de la chimisorption. Néanmoins, nous pouvons citer le travail de Liu et Wahlbeck (15), concernant la physisorption de Cs et CsI sur Ni (100) et (111) ; ces auteurs ont essayé d'étudier, dans le cadre du modèle Terrasse-Lisière-Cran (T.L.K.), comment les différents types de sauts (terrasse → terrasse, lisière → cran, lisière → lisière...) modifiaient le facteur τ_0. En estimant les énergies d'activation pour chaque type de saut, ces auteurs ont montré que la valeur de τ_0 devait diminuer lorsqu'au cours de son déplacement la particule adsorbée s'est trouvée en position de cran ou de lisière. On peut par ailleurs penser que des adatomes très mobiles peuvent interagir entre eux dans des conditions de bas taux de recouvrement, notamment à basse température. La distance parcourue par

un atome de la surface est donnée par la relation $\ell = \sqrt{D\tau}$, D et τ étant respectivement le coefficient de diffusion et la durée de vie en surface de l'adatome ; si ℓ_0 représente la distance moyenne entre deux atomes pour un taux de recouvrement θ_0, il n'y aura pas d'interaction entre deux adatomes si $\ell << \ell_0$. Par contre, si $\ell >> \ell_0$, cette interaction devient probable. Le coefficient de diffusion D et la durée de vie τ étant donnés par les formules $D = D_0 \exp - E_m/kT$ et $\tau = \tau_0 \exp E/kT$, E_m et E correspondant aux énergies d'activation de diffusion et de liaison de l'adatome, la distance ℓ varie avec la température comme $\exp (E - E_m)/2kT$. Le rapport E_m/E étant généralement de l'ordre de 0,1 à 0,2 (16), la distance parcourue par l'adatome augmente rapidement lorsque la température diminue. Pour E = 4 eV, on peut donc estimer que le rapport $\ell(1200\ K)/\ell(2000\ K)$ des distances parcourues à 1200 K et 2000 K est supérieur à 10^2. Ce simple calcul suggère que, pour un même taux de recouvrement initial $\theta_0 << 1$, la situation $\ell(2000\ K) << \ell_0 << \ell(1200\ K)$ peut être rencontrée, et donc que des expériences réalisées à des températures très éloignées peuvent conduire à des probabilités d'interaction entre adatomes très différentes, et par conséquent à des paramètres de désorption différents.

En conclusion, cette discussion semble montrer que le facteur pré-exponentiel τ_0, et donc la mobilité, sont sensibles aux défauts de la surface : impuretés adsorbées ou défauts de structure. De plus, il ne semble pas possible d'exclure a priori l'existence d'interactions latérales à faible taux de recouvrement, qui pourraient entraîner des modifications du facteur pré-exponentiel. Ces différents points pourraient être à l'origine des différences importantes constatées entre les auteurs. Compte tenu du manque de résultats quantitatifs sur la mobilité des halogènes (coefficient de diffusion de surface), sur l'influence des défauts et des interactions latérales entre adatomes sur cette mobilité, ainsi que l'absence de théorie sur la désorption d'adatomes mobiles, il ne nous paraît pas possible, actuellement, d'attribuer une origine exacte aux différences constatées entre les différents auteurs.

IV.2.B. Energies de liaison des halogènes

Comme nous l'avons déjà souligné, peu de travaux théoriques concernant la chimisorption des halogènes sur des métaux de transition ont été entrepris ; la seule étude publiée est due à Masuda (17). Le but de cet auteur était d'analyser, en partant d'un modèle de Newns-Anderson, comment l'introduction des effets de corrélations à partir des différents formalismes modifiait la charge q et l'énergie de liaison E de l'halogène, calculées en fonction de la force de couplage V entre l'adatome et le substrat ($V = (\sum_k |V_{ak}|)^{1/2}$, V_{ak} étant le potentiel d'interaction pris entre l'état $|a\rangle$ de l'adatome et l'état $|k\rangle$ du substrat). Ainsi, pour une surface dont la densité d'états est supposée correspondre à celle de la face (100) du tungstène, Masuda a estimé qu'un schéma Hartree-Fock permettait de décrire qualitativement la liaison (les variations de q et E en fonction de V sont sensiblement les mêmes pour les différents formalismes), mais qu'il était indispensable de tenir compte des effets de corrélations pour calculer de façon réaliste la charge q et l'énergie de liaison E. Cependant, ce type de calcul ne tenant pas compte des facteurs géométriques, l'énergie du site le plus stable n'est pas connue ; d'autre part, Masuda n'a pas utilisé les valeurs correctes de l'électroaffinité des halogènes. Il n'est donc pas possible d'utiliser les résultats de cet auteur pour prévoir l'état de charge des halogènes à partir des énergies de liaison déterminées dans notre travail.

Nous allons tenter maintenant de voir dans quelle mesure d'autres modèles de la chimisorption pourraient rendre compte de nos résultats expérimentaux. Certains auteurs (18) ont signalé, pour des métaux "normaux", que les halogènes et les alcalins devaient avoir un comportement symétrique, puisque l'on pourrait s'attendre à ce que l'halogène soit adsorbé sous forme d'ions négatifs et l'alcalin sous forme d'ions positifs. D'autres auteurs (11) ont remarqué que les énergies de liaison E de Cs, Rb et K sur une surface de molybdène pouvaient être

retrouvées avec une remarquable précision, à partir d'un modèle de liaison de type force-image, en prenant respectivement +e pour la charge de l'adatome, et le rayon ionique r_i pour la distance d'équilibre à la surface ($E = e^2/4r_i$). En fait, Lang et Kohn (19) ont montré que le modèle de la force-image ne se réfère pas à la position réelle du plan de surface, mais à la position du barycentre de l'ensemble des charges ($E = e^2/4(x_1 - x_2)$, x_1 et x_2 étant respectivement la distance de l'adatome et du barycentre des charges au plan réel de la surface) ; il faut donc penser que, dans le cas de Cs, Rb et K, la valeur $(x_1 - x_2)$ est voisine du rayon de l'ion positif. Toutefois, la formule empirique $e^2/4r_i$ n'est pas applicable aux halogènes en prenant pour distance d'équilibre le rayon de l'ion négatif ; un tel calcul conduirait à E(F) = 3,1 eV, E(Cl) = 2,2 eV et E(Br) = 2,05 eV, alors que les énergies de liaison déterminées expérimentalement sont respectivement 4,75 eV, 4,1 eV et 3,7 eV. Il est intéressant de noter que, pour les alcalins qui possèdent des degrés d'ionisation positive de surface élevés ($\alpha \geqslant 1$), comme K, Rb et Cs, l'approximation de la force image semble rendre compte des résultats expérimentaux ; par contre, pour ceux qui possèdent un degré d'ionisation plus faible ($\alpha < 1$). comme Li et Na, cette approximation n'est pas valable. Ce dernier cas peut être rapproché de celui des halogènes, pour lesquels les degrés d'ionisation négative de surface sont relativement faibles (Cf tableau III.2).

Très récemment, Desjonquères et Spanjaard (20) ont développé une théorie de la chimisorption qui permet de déterminer différents paramètres de la liaison, tels que la position du site le plus stable, l'énergie de liaison, la distance d'équilibre, la fréquence de vibration, etc... ; ce modèle consiste à décrire l'énergie potentielle de l'adatome en fonction de la distance R à ses plus proches voisins sur la surface. Cette énergie s'écrit de façon générale :

$$E(R) = E_{rep}(R) + \Delta E_a(R) + \Delta E_S(R) + E_{corr}(R)$$

Le premier terme correspond à la partie répulsive du potentiel et il est décrit par un potentiel de pair du type Born-Mayer : $E_{rep}(R) = Z\ A\ e^{-pR}$,

Z étant l'indice de coordination de l'adatome, A et p des constantes ; le second terme correspond au gain d'énergie ΔE_a de l'adatome lorsqu'il arrive à la distance R et à la variation d'énergie correspondante ΔE_S du substrat ; enfin, $E_{corr}(R)$ représente l'énergie des termes de corrélation sur l'adatome et sur le substrat. L'énergie ΔE_a est calculée en utilisant la méthode des liaisons fortes et en supposant i) que la densité d'états sur l'adatome $\rho_a(\varepsilon)$ est décrite par une gaussienne, ii) que l'adatome est électriquement neutre. Le calcul montre que $\Delta E_a = - \sqrt{Z}\ B(N_a)\ e^{-qR}$; le terme B ne dépend que du nombre d'électrons N_a de l'adatome qui participent à la liaison, et le terme e^{-qR} traduit la dépendance de la valeur moyenne de l'intégrale de saut entre l'adatome et le substrat, en fonction de la longueur R de la liaison.

En négligeant les termes ΔE_S et E_{corr}, Desjonquères et Spanjaard ont dans un premier temps calculé la distance d'équilibre R_0 et l'énergie de liaison $E(R_0)$; ainsi, R_0 varie comme lnZ, et $E(R_0)$ comme $B(N_a)Z^{\frac{p - 2q}{2(p - q)}}$. Selon ce modèle simple, la distance d'équilibre augmente avec Z et, pour des systèmes réels ($p > 2q$), le site le plus stable correspond à la position pour laquelle l'adatome a l'indice de coordination le plus élevé sur la surface considérée (pour les métaux de structure cubique centrée, Z = 3 pour la face (110) et Z = 5 pour la face (100)). On peut remarquer, en ce qui concerne l'énergie de liaison, que l'effet d'anisotropie peut être beaucoup plus faible que celui attendu à partir du modèle des liaisons coupées, qui prévoit la proportionalité entre E et Z. D'autre part, l'énergie E, qui dépend du terme $B(N_a)$, est maximum lorsque l'adatome possède un niveau de valence à moitié rempli ; l'adatome étant supposé électriquement neutre dans ce modèle, le nombre N_a correspond au nombre d'électrons de valence de l'atome isolé. Dans un modèle plus complet, décrivant de façon plus réaliste la densité d'états de l'adatome et prenant en compte la modification de la structure électronique de la surface (ΔE_S) ainsi que les effets de corrélation, Desjonquères et Spanjaard (20) ont montré que les tendances décrites ci-dessus restaient vraies ; les effets de corrélation sur l'adatome et le substrat, traités en perturbation, tendent à diminuer encore plus l'influence de la structure et de la nature de la surface. Ces auteurs ont appliqué leur modèle à l'adsorption métal de transition/métal de transition de structure cubique centrée et ont trouvé un très bon accord avec les

résultats expérimentaux systématiques portant sur la nature de l'adatome, l'orientation et la nature de la surface.

Le modèle proposé par Desjonquères et Spanjaard est applicable à tous les types d'adatomes se prêtant à l'approximation des liaisons fortes. De plus, ce modèle pourrait être adapté pour tenir compte des transferts de charge entre la surface et l'adatome.

En liaison avec ce modèle et différents résultats de la littérature, nous allons discuter les principaux résultats de ce travail concernant l'influence de la nature et de l'orientation cristalline du substrat, ainsi que de la nature de l'adatome, sur l'énergie de liaison.

Influence de l'orientation cristalline

Nos résultats montrent que l'énergie de liaison des halogènes F, Cl et Br sur Nb, Mo, Ta et W est indépendante de l'orientation (110), (100) et (111) du plan de surface ; une telle observation a également été faite par d'autres auteurs pour les systèmes Cl/Ag (110), (111) et (331) (21,22). De nombreux travaux ont été consacrés à l'adsorption de H, N et O sur des métaux de transition, mais les études systématiques concernant l'influence de l'orientation de la surface sont peu nombreuses (23-30, 46-49) ; néanmoins, les seuls résultats comparables ne semblent pas montrer d'effet d'anisotropie vraiment significatif (23,25-30).

Des travaux théoriques concernant les systèmes N/Ta (110) et (100) ont été réalisés par Isshiki et col. (31) ; ces travaux, basés sur la méthode de Hückel étendue à un nombre restreint d'atomes de surface, ont montré que, sur les deux faces considérées, l'énergie de liaison correspondant au site le plus stable, Z = 5 pour Ta (100), et Z = 2 pour Ta (110) (Z = 3 n'a pas été étudié pour cette dernière face), était identique, à 0,2 eV près. Ce résultat est en bon accord avec les résultats expérimentaux (28-30).

Des calculs préliminaires très récents ont été réalisés par Spanjaard et Desjonquères (32) pour N, O et F, en supposant l'adatome électriquement neutre et en négligeant les interactions électrons-électrons au-delà du schéma Hartree-Fock. Pour les faces (100) et (111), ces calculs aboutissent à une énergie de liaison identique ; par contre, pour la face (110), l'énergie calculée est beaucoup plus faible que pour les faces (100) et (111). Ainsi, pour les faces (110) et (100) du molybdène, les énergies calculées sont respectivement E(N) = 5,75 eV et 8,2 eV, E(O) = 6,75 eV et 7,2 eV, E(F) = 3,5 eV et 4,75 eV. Ces calculs préliminaires prévoient donc une anisotropie importante de l'énergie de liaison. Cette anisotropie n'a pas été observée expérimentalement, notamment dans notre travail où nous avons pu vérifier qu'au voisinage du site de désorption la surface était propre et présentait la bonne orientation (Cf § III.2.B.a). Ceci semblerait donc montrer que les approximations utilisées dans les calculs préliminaires de Spanjaard et Desjonquères (32) sont trop brutales, notamment celle concernant les interactions électrons-électrons, qui sont probablement très importantes pour de tels systèmes. L'introduction des termes de corrélation dans les calculs devrait conduire, comme dans le cas de l'adsorption métal de transition/métal de transition (20), à une diminution importante de l'effet d'anisotropie.

Influence de la nature du substrat

En comparant les résultats expérimentaux concernant l'énergie de liaison du chlore et du fluor sur différents métaux de transition à faible taux de recouvrement, on peut remarquer que, pour les 2ème et 3ème séries de transition (1-7,21,22,33-36), cette énergie décroît lorsque le nombre d'électrons d augmente, notamment au-delà de Mo et W. Typiquement, E(Cl) diminue de 4,1 eV pour Mo et W à 2eV environ pour Pt, Pd et Ag ; E(F) diminue de 4,75 eV pour Mo et W à 2,4 eV pour Pt. De même, E(Br) diminue de 3,7 eV pour Mo et W à 2,2 eV pour Au (37).

Pour des adatomes tels que O et N, l'énergie de liaison déterminée expérimentalement décroît également le long des séries de transition (26) ; par contre, pour H, il ne semble pas que l'énergie de liaison varie sensiblement le long de ces séries (26). Nous devons par ailleurs noter des différences de comportement importantes entre les halogènes, l'oxygène et l'azote sur certains de ces métaux. L'oxygène à faible taux de recouvrement

se désorbe à partir des surfaces de Ta et de Nb sous forme d'oxydes TaO et NbO (38-40), mais sous forme atomique à partir de surfaces de Mo et W (41-45) ; les halogènes et l'azote se désorbent sous forme atomique à partir de surfaces de Nb, Mo, Ta et W. D'un point de vue quantitatif, si l'on compare les énergies de liaison de N, O et F (remplissage progressif de la couche 2p de l'adatome), qui sont mentionnées dans le tableau IV.2, on peut constater des différences importantes pour O et N entre d'une part Nb et Ta, et d'autre part Mo et W ; nos résultats par contre ne montrent aucune différence notable dans le cas de F.

Tableau IV.2

Energies de liaison de N, O et F sur des surfaces de Nb, Mo, Ta et W

	E(N) eV		E(O) eV		E(F) eV
Nb			7,8	(40)	4,75
Mo	6,8	(46,47)	5,1	(23)	4,75
Ta	8	(29-31)	7,8	(39)	4,75
W	6,8	(48,49)	6	(23)	4,75

Les calculs préliminaires de Spanjaard et Desjonquères (32) prévoient la décroissance de l'énergie de liaison de N, O et F le long des séries de transition ; cette décroissance est liée au remplissage en électrons d des atomes du substrat. Cette tendance a également été prévue théoriquement par d'autres auteurs (50) pour N et O. Il faut souligner que, selon les calculs de Spanjaard et Desjonquères, l'énergie de liaison de N, O et F devrait être plus grande sur Ta que

sur W ; ceci est vérifié expérimentalement pour N et O, mais ne l'est pas pour F. Le calcul prévoie en effet une diminution de l'énergie de liaison du fluor de l'ordre de 20 % en passant de Ta à W.

Influence de la nature de l'adatome

Le tableau IV.2 montre que, pour différents substrats, l'énergie de liaison diminue de l'azote à l'oxygène et au fluor. Cette tendance a été retrouvée par Spanjaard et Desjonquères (32) ; l'énergie de liaison maximum correspond à l'adatome dont le niveau est à moitié occupé, c'est à dire l'azote, qui possède 3 électrons sur le niveau 2p. Pour des remplissages plus élevés, ce qui est le cas de l'oxygène (4 électrons 2p) et du fluor (5 électrons 2p), l'énergie décroît.

Par ailleurs, pour tous les systèmes que nous avons étudiés, nous constatons que l'énergie de liaison dépend fortement de la nature de l'halogène ; les énergies de liaison du chlore et du brome représentent respectivement 86 % et 78 % de celle du fluor. On peut remarquer de plus que l'énergie de liaison de Cl sur Pt (33) représente également 86 % de celle de F (36). Ces résultats ne pourront être interprétés théoriquement que lorsque des calculs concernant des adatomes présentant un même remplissage des orbitales 2p, 3p et 4p auront été effectués. Toutefois, il semble intéressant de comparer les énergies de liaison des halogènes sur les métaux de transition aux énergies de dissociation de molécules diatomiques XY, dans lesquelles X est un halogène (51) ; ces valeurs figurent dans le tableau IV.3. On peut remarquer que les pourcentages de 86 % et 78 % trouvés dans nos expériences sont relativement proches de ceux observés pour des molécules d'halogénures alcalins pour lesquelles la liaison présente un caractère ionique très prononcé, mais par contre plus éloignés de ceux observés pour des molécules présentant un caractère covalent.

Le modèle développé par Desjonquères et Spanjaard (20) permet, dans sa forme la plus simple, de retrouver qualitativement certaines

Tableau IV.3.

Comparaison entre les énergies de dissociation (en eV) de molécules halogénées diatomiques (51) et l'énergie de liaison des halogènes sur des surfaces de Nb, Mo, Ta et W.

Le nombre entre parenthèses indique pour chaque système donné l'énergie de liaison normalisée à celle du fluor.

	F		Cl		Br	
E(Surface Nb, Mo, Ta, W-X)	4,75	(1)	4,1	(0,86)	3,7	(0,78)
D (W-X)	5,6	(1)	4,3	(0,77)	3,9	(0,70)
D (H-X)	6,4	(1)	4,44	(0,70)	3,6	(0,56)
D (C-X)	4,65	(1)	2,9	(0,62)	2,35	(0,51)
D (P-X)	3,1	(1)	1,9	(0,61)	1,64	(0,52)
D (Li-X)	5,8	(1)	5,2	(0,90)	4,86	(0,84)
D (Na-X)	5,0	(1)	4,73	(0,94)	3,85	(0,77)
D (Rb-X)	4,97	(1)	4,29	(0.86)	3,86	(0,78)
D (Ag-X)	3,68	(1)	3,26	(0,88)	3,05	(0,83)

tendances concernant la variation de l'énergie de liaison en fonction du remplissage de l'orbitale 2p de l'adatome, ainsi que du remplissage en électrons d du métal. Il reste cependant à déterminer si le modèle plus complet, prenant en compte les effets de corrélation et le transfert de charge, permettrait d'interpréter l'ensemble des résultats expérimentaux : indépendance de l'énergie de liaison avec l'orientation des surfaces pour les halogènes, l'oxygène et l'azote, et différence de comportement entre, d'une part les halogènes, d'autre part l'azote et l'oxygène, sur les deux groupes de métaux (Nb,Ta) et (Mo,W).

Bibliographie

(1) M.D. SCHEER, R. KLEIN et J.D. MacKINLEY, Surf. Sci. 30 (1972) 251.

(2) F. BONCZEK, T. ENGEL et E. BAUER, Surf. Sci. 97 (1980) 595.

(3) B. BIEDERMANN et H.W. WASSMUTH, Proc. 7th Intern. Vac. Congr. & 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces (Vienne, 1977) 1097.

(4) H.M. KRAMER et E. BAUER, Surf. Sci. 107 (1981) 1.

(5) G.G. PRICE, K.J. RAWLINGS et B.J. HOPKINS, Surf. Sci. 85 (1979) 379.

(6) K.J. RAWLINGS, G.G. PRICE et B.P. HOPKINS, Surf. Sci. 100 (1980) 289.

(7) K.J. RAWLINGS, G.G. PRICE et B.J. HOPKINS, Surf. Sci. 100 (1980) 245.

(8) A. MENAND et J. GALLOT, Revue de Physique Appliquée 9 (1974) 323.

(9) E.W. PLUMMER et T.N. RHODIN, J. Chem. Phys. 49 (1968) 3479.

(10) G. ARMAND, Surf. Sci. 66 (1977) 321.

(11) M.D. SCHEER, R. KLEIN et J.D. McKINLEY, J. Chem. Phys. 55 (1971) 377.

(12) J.N. SMITH Jr, J. WOLLESWINKEL et J. LOS, Surf. Sci. 22 (1970) 411.

(13) Y. HIRAI et S. HYODO, Surf. Sci. 65 (1977) 93.

(14) H.W. WASSMUTH et R. MULLER, Surf. Sci. 46 (1974) 441.

(15) M.B. LIU et P.G. WAHLBECK, J. of Phys. Chem. 80 (1976) 1484.

(16) D.A. KING, J. Vac. Sci. Technol. 17 (1980) 241.

(17) K. MASUDA, Communications on Physics 2 (1977) 77.

(18) N.D. LANG et A.R. WILLIAMS, Phys. Rev. Lett. 37 (1976) 212.

(19) N.D. LANG et W. HOHN, Phys. Rev. B 7, 8 (1973) 3541.

(20) M.C. DESJONQUERES et D. SPANJAARD, J. Phys. C, à paraître.

(21) P.J. GODDARD et R.M. LAMBERT, Surf. Sci. 67 (1977) 180.

(22) Y.Y. TU et J.M. BLAKELY, J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978) 563.

(23) N.P. VAS'KO, Y.G. PTUSHINSKII et B.A. CHUIKOV, Surf. Sci. 14 (1969) 448.

(24) M.G. WELLS et D.A. KING, J. Phys. C (1974) 4053.

(25) G. ERTL et J. KOCH, dans Proc. Int. Cong. Catalysis 5th (1972) 686.

(26) Un grand nombre de références sur l'énergie de liaison de H, N et O ont été rassemblées par I. TOYOSHIMA et G.A. SOMORJAI, Catal. Rev. Sci. Eng. 19 (1979) 105.

(27) L.D. SCHMIDT, dans "Interaction on Metal Surfaces", édité par R. GOMER, Springer Verlag (1975) 64.

(28) H. YAMAZAKI, T. OGURI et I.K. ANOMATA, Japan J. Appl. Phys. 10 (1971) 304.

(29) T. OGURI, Japan J. Appl. Phys. 9 (1970) 1461.

(30) H. YAMAZAKI, Japan J. Appl. Phys. 10 (1971) 409.

(31) Y. ISSHIKI, N.H. IRASHITA, T. OGUCHI, G. YOKOYAMA, H. YAMAZAKI, T. KAMBARA et K.F. GONDAIRA, Surf. Sci. 102 (1981) 443.

(32) D. SPANJAARD et M.C. DESJONQUERES, Communication privée.

(33) W. ERLEY, Surf. Sci. 94 (1980) 281.

(34) B. WEBER, J.L. PHILIPPART et A. CASSUTO, Surf. Sci. 52 (1975) 311.

(35) P. HURON, J.L. PHILIPPART, B. WEBER et A. CASSUTO, Applications of Surface Science 5 (1980) 313.

(36) E. BECHTOLD, Applications of Surface Science 7 (1981) 231.

(37) E. BERTEL et F.P. NETZER, Surf. Sci. 97 (1980) 409.

(38) B. WEBER et A. CASSUTO, Surf. Sci. 39 (1973) 83.

(39) N. PACIA, J.A. DUMESIC, B. WEBER et A. CASSUTO, J. of the Chem. Society I 72 (1976) 1919.

(40) J. JUPILLE, B. BIGEARD et B. WEBER, Surf. Sci. 67 (1977) 144.

(41) E. BAUER et H. POPPA, Surf. Sci. 88 (1979) 31.

(42) G. LEUNG, M. WASS et R. GOMER, Surf. Sci. 66 (1977) 67.

(43) T. ENGEL, H. NIEHUS et E. BAUER, Surf. Sci. 52 (1975) 237.

(44) E. BAUER et T. ENGEL, Surf. Sci. 71 (1978) 695.

(45) E. BAUER, H. POPPA et Y. VISWANATH, Surf. Sci. 58 (1976) 517.

(46) J. LAPUJOULADE et K.S. NEIL, C.R. Acad. Sci. C 274 (1972) 2125.

(47) H.R. HAN et L.D. SCHMIDT, J. Phys. Chem. 75 (1971) 227.

(48) L.R. CLAVENNA et L.D. SCHMIDT, Surf. Sci. 22 (1970) 355.

(49) P.W. TAMM et L.D. SCHMIDT, Surf. Sci. 26 (1971) 286).

(50) C.M. VARMA et A.J. WILSON, Phys. Rev. B 22 (1980) 3795.

(51) JANAF, Thermochemical Tables, 2nd Edition, NSRDS-NBS 37 (1970).

Chapitre V

CONCLUSION

Le but de ce travail était de mieux préciser la nature de la liaison de chimisorption pour des éléments très électronégatifs, les halogènes, à partir de la détermination systématique de leur énergie de liaison sur des surfaces bien définies de métaux de transition. Cette étude a été réalisée sur les faces (110), (100) et (111) de métaux de transition 4d et 5d (niobium, molybdène, tantale et tungstène), par une méthode de désorption thermique isotherme. Les énergies de liaison du fluor, du chlore et du brome ont été déduites des durées de vie d'adsorption mesurées à faible taux de recouvrement ($\theta < 10^{-2}$), et dans une large gamme de températures (1700-2400 K), par une méthode de faisceau ionique pulsé, développée au laboratoire.

L'un des principaux résultats observés dans ce travail est que l'énergie de liaison d'un halogène est indépendante de l'orientation cristalline de la surface et est sensiblement identique pour les quatre métaux que nous avons étudiés : E(F) ≃ 4,75 eV, E(Cl) ≃ 4,1 eV et E(Br) ≃ 3,7 eV.

L'indépendance de l'énergie de liaison avec l'orientation du plan de surface observée dans nos expériences semble également vérifiée, d'après les résultats fragmentaires de la littérature, pour d'autres adatomes, tels que N et O. Par contre, les études concernant l'adsorption métal de transition sur métal de transition montrent que l'énergie de liaison dépend fortement de cette orientation ; pour le plan le plus dense, cette énergie est minimum. Un modèle théorique récent de la liaison de chimisorption, développé par Desjonquères et Spanjaard (J. Phys. C, à paraître), a montré que les effets de corrélation tendent à diminuer fortement l'influence de l'orientation cristalline de

la surface sur l'énergie de liaison d'un adatome. Des calculs préliminaires effectués par ces deux mêmes auteurs sur les systèmes N, O et F/métal de transition, en négligeant les transferts de charge et les interactions électrons-électrons au-delà du schéma Hartree-Fock, aboutissent à des énergies de liaison très différentes pour les faces (110) et (100), ce qui semblerait montrer que ces approximations sont trop brutales pour rendre compte correctement des résultats expérimentaux, notamment lorsque l'on s'attend, pour de tels éléments, à des effets de corrélation importants. Ces mêmes calculs, qui prévoient de façon qualitative pour un substrat donné une diminution de l'énergie de liaison avec le remplissage de l'orbitale 2p de l'adatome observée expérimentalement [E(N) > E(O) > E(F)], prévoient également une décroissance de cette énergie avec le remplissage de la bande d du substrat : cette dernière tendance, mise en évidence expérimentalement pour O et N, n'a pas été observée dans ce travail sur les halogènes. Ce fait constitue peut-être un indice de l'existence d'un transfert de charge plus important dans le cas particulier des halogènes. Bien qu'il soit difficile de comparer directement une liaison de chimisorption à une liaison dans une molécule diatomique, il est intéressant de noter que la variation d'énergie de liaison de F à Br est assez proche de celle observée pour des molécules d'halogénures alcalins, qui présentent un caractère ionique prononcé, et assez éloignée de celle observée pour des molécules halogénées à caractère plutôt covalent.

En tout état de cause, ces résultats expérimentaux devraient permettre, par leur caractère systématique, d'aborder théoriquement l'influence des effets de corrélation et des transferts de charge sur la liaison de chimisorption ; l'étude de ces transferts de charge est fondamentale pour la compréhension d'un certain nombre de phénomènes tels que l'ionisation négative de surface et l'émission ionique secondaire.

La détermination des durées de vie permet par ailleurs d'aborder l'aspect dynamique du processus d'adsorption : mouvements de vibration de l'adatome sur un site et de diffusion superficielle ; cet aspect dynamique intervient dans le terme pré-exponentiel τ_0. Les valeurs de τ_0 déterminées dans ce travail se situent en général, pour tous les

systèmes étudiés, entre 10^{-14} s et 10^{-13} s. Ces valeurs sont de l'ordre de grandeur de celles prévues par le modèle de Scheer et col. (J. Chem. Phys. 55 (1971) 377) pour une adsorption mobile ; il faut souligner que des résultats expérimentaux ont mis en évidence la mobilité des halogènes sur ce type de surface. Si les énergies de liaison déterminées par différents auteurs pour un système donné sont généralement très voisines, il n'en est pas de même pour les valeurs du facteur τ_0 ; la dispersion de ces valeurs ne pouvant être attribuée ni aux méthodologies expérimentales, ni à des erreurs de mesure systématiques, il faut penser que l'interaction de ces adatomes mobiles avec des défauts de structure ou des impuretés non détectées pourrait être à l'origine des différences observées. Des expériences permettant d'effectuer des corrélations précises entre le facteur pré-exponentiel, la mobilité en surface des halogènes et la concentration en impuretés ou en défauts, seraient nécessaires pour décrire de façon un peu plus phénoménologique ce terme pré-exponentiel.

Dans cette étude, le recouvrement des surfaces en halogènes a été obtenu au moyen d'un faisceau d'ions positifs X^+ (X = F, Cl, Br) d'énergie comprise entre 400 et 2500 eV ; pour un système donné halogène/surface, nous avons montré qu'il existait une énergie de seuil, au-dessus de laquelle la cinétique de désorption était gouvernée par la diffusion vers la surface des ions implantés. Dans un travail préliminaire sur le système Cl/Mo (111), nous avons, à partir d'un calcul de simulation du flux de diffusion des ions implantés, pu estimer que la pénétration moyenne d'ions Cl^+ de 2500 eV est de deux à trois couches atomiques, et qu'à 2000 K le coefficient de diffusion de Cl est de 4.10^{-13} $cm^2.s^{-1}$. L'étude systématique de telles cinétiques (influence de la nature et de l'énergie des ions incidents, de la nature et de la température de la cible) devrait permettre d'aborder les phénomènes de diffusion au voisinage d'une surface (effets d'anisotropie, fréquences de saut, énergies d'activation de diffusion) et les phénomènes d'implantation d'ions de l'ordre du keV (pénétration moyenne).

ANNEXE

DIFFUSION D'IONS IMPLANTES AU VOISINAGE D'UNE SURFACE

A.1. INTERPRETATION DES CINETIQUES DE DESORPTION EXPERIMENTALES

Comme nous l'avons souligné au paragraphe III.1, le type de cinétique observé dépend de la nature et de l'énergie des ions incidents, ainsi que de la nature du métal. Dans la gamme d'énergies (400-2500 eV), les cinétiques de désorption sont toujours du premier ordre pour les systèmes F/Nb, Mo, Ta et W et Cl/Nb et Ta. Par contre, pour les systèmes Cl/Mo et W, Br/Nb, Mo, Ta et W, les cinétiques ne sont du premier ordre que si l'énergie des ions incidents est inférieure à une énergie ε_o (cf tableau III.1) ; pour des énergies supérieures, les cinétiques deviennent complexes. Ces différents résultats mettent clairement en évidence le rôle important joué par l'implantation en volume des ions et leur diffusion vers la surface. Nous allons tenter, à partir d'un modèle simple de diffusion à une dimension, d'interpréter ces résultats expérimentaux.

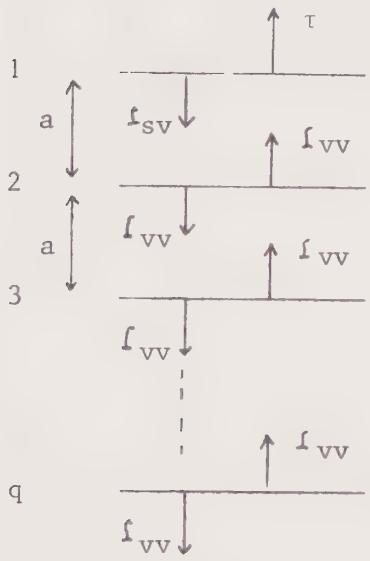
Nous considérerons que le monocristal est constitué d'une succession de plans atomiques équidistants (a étant la distance entre deux plans successifs) et parallèles au plan de surface (i = 1) ; la concentration en halogènes dans le plan i (ou entre les plans i et i + 1) sera appelé N_i. Nous introduirons les temps caractéristiques suivants :

. τ : temps caractéristique d'un saut d'un adatome vers la phase gazeuse (durée de vie d'adsorption)

. τ_{sv} : temps caractéristique d'un saut de diffusion du plan de surface vers le premier plan du volume

. τ_{vv} : temps caractéristique d'un saut de diffusion d'un atome vers un site voisin dans le volume. Ce temps de saut est relié au coefficient de diffusion par $D = a^2/\tau_{vv}$ (1).

Pour un tel modèle, les concentrations N_i en l'absence d'apport extérieur sont gouvernées par le système d'équation (A.1) ci-dessous :



$$\frac{dN_1}{dt} = -\left(\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\ell_{sv}}\right) N_1 + \frac{N_2}{\ell_{vv}}$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{2N_2}{\ell_{vv}} + \frac{N_3}{\ell_{vv}} + \frac{N_1}{\ell_{sv}}$$

$$\frac{dN_3}{dt} = -\frac{2N_3}{\ell_{vv}} + \frac{N_4}{\ell_{vv}} + \frac{N_2}{\ell_{vv}} \qquad \text{(A.1)}$$

$$\frac{dN_q}{dt} = -\frac{2N_q}{\ell_{vv}} + \frac{N_{q+1}}{\ell_{vv}} + \frac{N_{q-1}}{\ell_{vv}}$$

Dans nos expériences, ce système décrit l'évolution des concentrations N_i en l'absence d'implantation, et le profil initial N_i^o correspond au profil de fin de période d'implantation. Un paramètre fondamental caractérisant ce profil sera la distance moyenne x_p des atomes à la surface.

La solution donnant $N_1(t)$ et donc le flux de désorption n'est pas évidente. Toutefois, compte tenu d'un certain nombre d'approximations, on peut prévoir l'évolution générale de $N_1(t)$.

1. $\ell_{sv} \leqslant \tau$

L'adatome a deux voies possibles pour quitter la surface : la diffusion vers le volume et la désorption ; la diffusion étant plus probable que la désorption, l'évolution de N_1 ne sera en aucun cas décrite par une cinétique du premier ordre.

2. $\ell_{sv} >> \tau$

L'adatome ne peut diffuser vers le volume ; il ne quittera la surface qu'en se désorbant dans la phase gazeuse. On peut alors envisager les situations suivantes :

2.a. $\ell_{vv} << \tau$. Le temps caractéristique d'un saut de diffusion est très petit devant la durée de vie d'adsorption. La cinétique observée

dépendra du temps caractéristique de diffusion $x_p^2/2D$ que mettront en moyenne les atomes du volume pour diffuser vers la surface. Si $x_p^2/2D \ll \tau$, les atomes auront atteint la surface en un temps négligeable par rapport à la durée de vie en surface ; le système (A.1) se ramène à la simple équation $\frac{dN_1}{dt} = -\frac{N_1}{\tau}$; la cinétique sera alors du premier ordre et gouvernée par le phénomène unique de la désorption. Si $x_p^2/2D \gg \tau$, le recouvrement en atomes de la surface est assuré par le réservoir d'atomes dans le volume ; N_1 sera couplé aux concentrations N_i par le système (A.1) et la cinétique sera gouvernée par le phénomène de diffusion.

On peut envisager que le temps de saut du premier plan de volume vers le plan de surface (ℓ_{vs}) soit différent de celui du volume (ℓ_{vv}), à cause d'un environnement différent en premiers et seconds voisins. L'introduction d'un tel effet d'anisotropie conduit aux résultats suivants : si $\ell_{vs} \leq \ell_{vv}$ on se ramène aux cas traités ci-dessus ; par contre, si $\ell_{vs} \gg \ell_{vv}$, il se produit une homogénéisation des concentrations en volume et la cinétique de désorption sera encore gouvernée par le phénomène de diffusion.

2.b. $\ell_{vv} \geq \tau$. Les concentrations N_i sont couplées par le système (A.1) et la cinétique sera gouvernée par une loi de diffusion. Une cinétique du premier ordre ne pourra être observée que si la pénétration des ions est négligeable.

Cette discussion montre que les cinétiques du premier ordre ne peuvent être attribuées qu'au phénomène de désorption ; l'observation de telles cinétiques, comme dans nos expériences, indique que la diffusion des atomes adsorbés vers le volume (cas 1) est soit inexistante, soit négligeable, devant la désorption. Cette non-dissolution en volume a d'ailleurs été vérifiée expérimentalement pour le chlore sur des surfaces de tantale (2) et de tungstène (3). Les cinétiques complexes observées expérimentalement correspondent généralement à un cas intermédiaire pour lequel les phénomènes de désorption et de diffusion se superposent.

Dans une étude préliminaire à ce travail (4), nous avons pu évaluer pour les cinétiques complexes la contribution du flux de diffusion en

surface J_D des espèces implantées.

Ainsi, pour des ions incidents de 2500 eV, la contribution de ce flux J_D au flux total d'adatomes quittant la surface est typiquement de 0%, 50% et 65% pour F, Cl et Br sur W, de 0%, 0% et 3% pour F, Cl et Br sur Nb. Le flux de diffusion vers la surface est donc d'autant plus important que l'ion incident possède une masse élevée. Le libre parcours moyen d'implantation R_p ne dépend, pour une énergie ε donnée, que de la masse M_1 de l'ion incident et de la masse M_2 des atomes de la cible (5) ; R_p étant d'autant plus grande que la masse de l'ion incident M_1 est plus petite pour une cible donnée. Le fluor pénètre donc plus profondément que le chlore, et le chlore plus profondément que le brome dans un métal donné. Selon le modèle simple de diffusion développé précédemment, on peut dire que, dans la gamme d'énergies (400-2500 eV), le temps caractéristique de diffusion du fluor ($x_p^2(F)/2D(F)$) était très inférieur à la durée de vie τ en surface pour Nb, Mo, Ta et W. Ce même raisonnement s'applique aux systèmes Cl/Nb et Ta, puisque pour ces systèmes nous avons observé, quelle que soit l'énergie incidente, une cinétique du premier ordre ; par contre, pour les systèmes Cl/Mo et W, la cinétique est gouvernée par la diffusion aux énergies élevées (ε = 2500 eV). Comme la pénétration des ions Cl^+ doit être comparable dans Nb et Mo d'une part, Ta et W d'autre part, ce résultat montre que le chlore diffuse beaucoup plus lentement dans Mo que dans Nb. Ceci peut être attribué à la différence de paramètre cristallin a entre ceux métaux, la diffusion étant plus rapide lorsque le paramètre cristallin est plus important (a = 3.30 Å pour Nb et Ta et a ≃ 3,15 Å pour Mo et W).

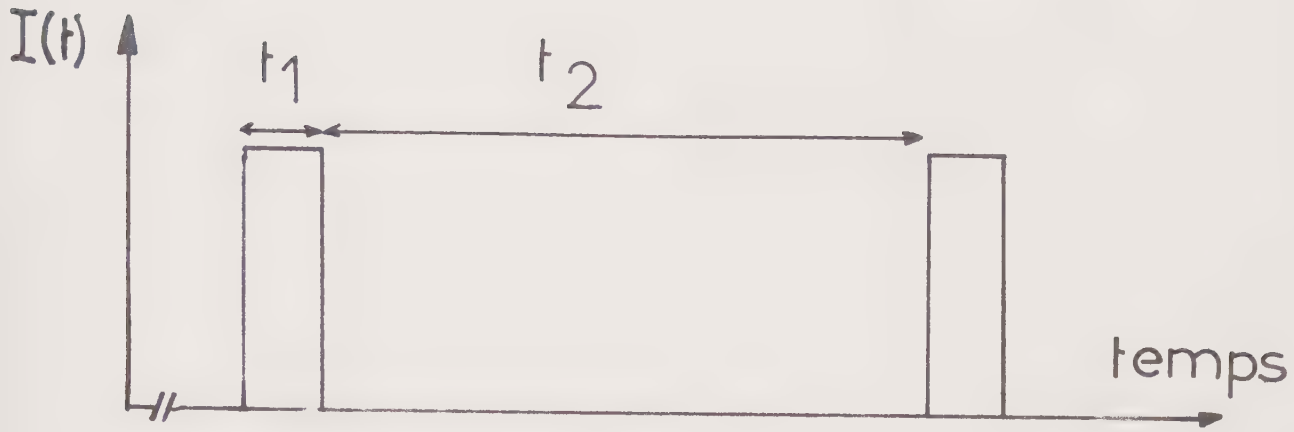
Enfin, selon le modèle simple développé, deux hypothèses pourraient expliquer l'observation des cinétiques du premier ordre à basse énergie ($\varepsilon < \varepsilon_o$) pour les systèmes Cl/Mo,W et Br/Nb, Mo, Ta et W : un temps de diffusion très court par rapport à la durée de vie en surface ou l'absence de pénétration en volume des ions incidents. Seule la détermination de x_p et de D permettra de trancher entre ces deux hypothèses.

A.2. IMPLANTATION ET DIFFUSION DU CHLORE AU VOISINAGE D'UNE SURFACE (111) DE MOLYBDENE

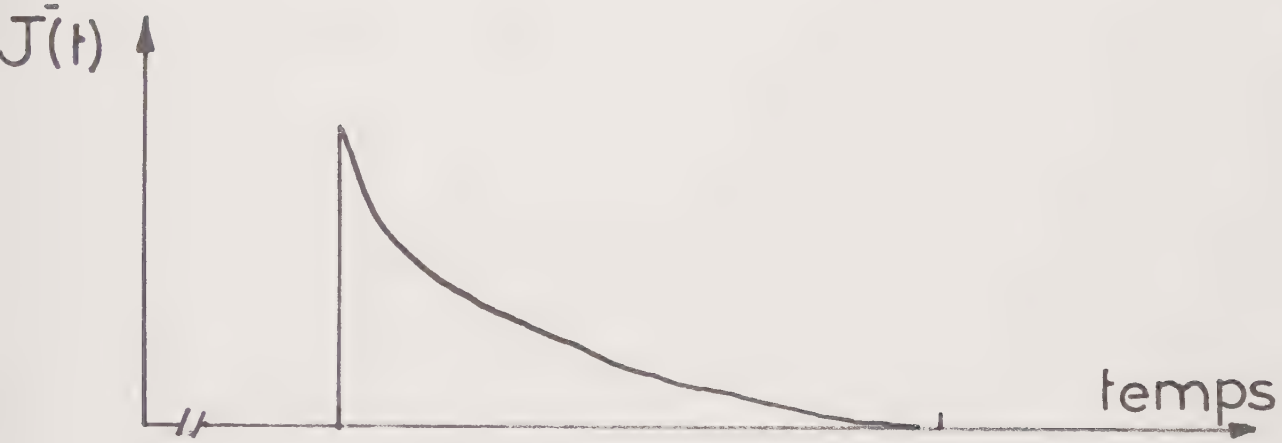
Les cinétiques de diffusion étant beaucoup plus lentes que les cinétiques de désorption, leur étude expérimentale nous a amené à modifier la méthode décrite au chapitre II.4. Les ions positifs bombardent la surface pendant un temps t_1 (période d'implantation) très court par rapport au temps t_2 pendant lequel la cinétique de diffusion est étudiée (Figure 1) ; t_1 et t_2 sont choisis de façon à observer une décroissance de plusieurs ordres de grandeur du flux de diffusion J_D. La Figure 2 représente les cinétiques expérimentales obtenues à différentes températures lorsque des ions Cl^+ de 2500 eV bombardent une surface de Mo(111). Le système Cl/Mo(111) a été choisi car les degrés d'ionisation sont élevés et le phénomène de diffusion est très marqué.

Nous avons réalisé un calcul de simulation du flux de diffusion en surface J_D, basé sur le modèle à une dimension décrit précédemment (§ A.1) en négligeant la diffusion surface-volume ($\ell_{sv} \to \infty$) ; cette approximation est justifiée dans nos expériences (Cf A.1). Les concentrations N_i sont calculées pour un intervalle de temps Δt petit devant le temps de saut ℓ_{vv}. Ce type de calcul effectué avec un miniordinateur Apple II permet de déterminer la quantité d'atomes arrivant sur la surface entre les instants t et t + Δt, et donc de remonter au flux de diffusion J_D. Ce calcul a été appliqué à des modèles simples comme la diffusion d'une quantité intégrale constante d'atomes contenus dans une tranche infiniment mince ; nous avons pu vérifier que si $\Delta t \leqslant 0{,}3\, \ell_{vv}$, notre calcul aboutit aux mêmes résultats que les solutions de l'équation de Fick. Il faut mentionner que lors des calculs, les concentrations N_i inférieures à 1% des concentrations maximales sont considérées comme nulles.

La simulation des cinétiques de diffusion expérimentales nécessite que l'on prenne en compte, pendant la période d'implantation, la diffusion des espèces implantées en volume ; le calcul de l'évolution des concentrations N_i nécessite donc deux étapes : le calcul des concentrations N_i^o à l'instant t_1, puis celui du flux de diffusion J_D pour $t > t_1$.



(a)



(b)

Figure 1

(a) Flux d'ions incidents sur la surface en fonction du temps

(b) Flux d'ions négatifs quittant la surface en fonction du temps.

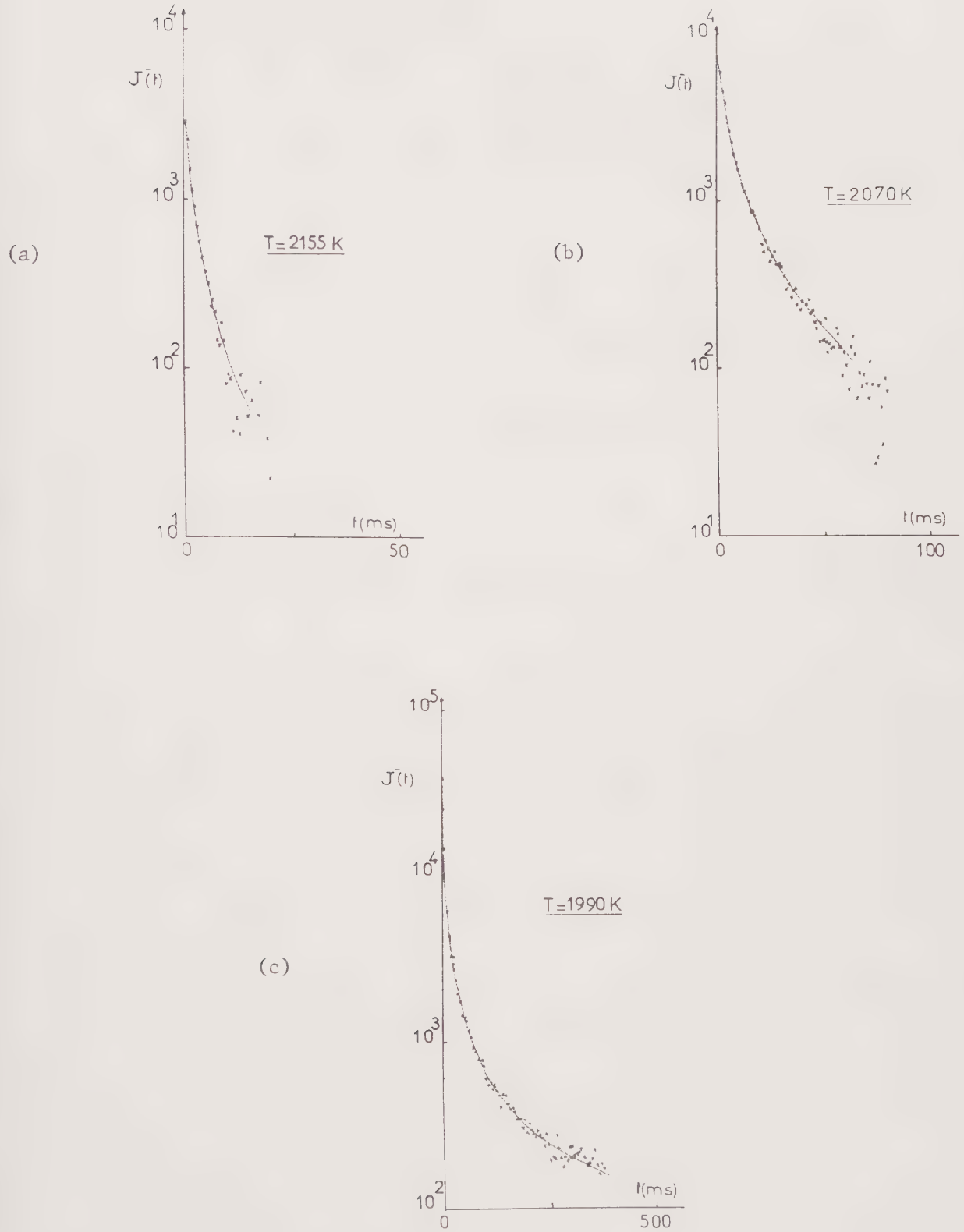


Figure 2. Cinétiques de diffusion expérimentales du chlore au voisinage d'une surface (111) de molybdène (ε = 2500 eV)

(a) T = 2155 K (t_1 = 5 ms, t_2 = 50 ms)
(b) T = 2070 K (t_1 = 10 ms, t_2 = 100 ms)
(c) T = 1990 K (t_1 = 50 ms, t_2 = 500 ms)

Calcul du profil initial

Si N_i^{oo} représente la concentration d'espèces implantées dans le plan i entre t et t + Δt (profil d'implantation), les différentes concentrations N_i sont données à l'instant $(p + 1)\Delta t, (p > 1)$, par les équations suivantes :

$$N_1\,[(p+1)\Delta t] = N_2(p\Delta t)\,\frac{\Delta t}{f_{vv}} - N_1\,(p\Delta t)$$

$$N_2\,[(p+1)\Delta t] = [-2N_2(p\Delta t) + N_3(p\Delta t)]\,\frac{\Delta t}{f_{vv}} + N_2^{oo}$$

$$N_3\,[(p+1)\Delta t] = [-2N_3(p\Delta t) + N_4(p\Delta t) + N_2(p\Delta t)]\,\frac{\Delta t}{f_{vv}} + N_3^{oo}$$

$$\vdots$$

$$N_n\,[(p+1)\Delta t] = [-2N_n(p\Delta t) + N_{n+1}(p\Delta t) + N_{n-1}(p\Delta t)]\,\frac{\Delta t}{f_{vv}} + N_n^{oo}$$

$$\vdots$$

Pour ce système, les conditions initiales sont : $N_i(\Delta t) = N_i^{oo}$ et $N_1(\Delta t) = 0$. A la fin de la période d'implantation ($t_1 = q\Delta t$), le profil de concentrations est donc donné par $N_i^{o} = N_i(q\Delta t)$.

Calcul du flux de diffusion en surface

En l'absence d'implantation, les concentrations N_i dans les différentes couches sont données à l'instant $t = (p + 1)\Delta t, (p > 1)$, par :

$$N_1\,[(p+1)\Delta t] = N_2(p\Delta t)\,\frac{\Delta t}{vv} - N_1(p\Delta t)$$

$$N_2\,[(p+1)\Delta t] = [-2N_2(p\Delta t) + N_3(p\Delta t)]\,\frac{\Delta t}{f_{vv}}$$

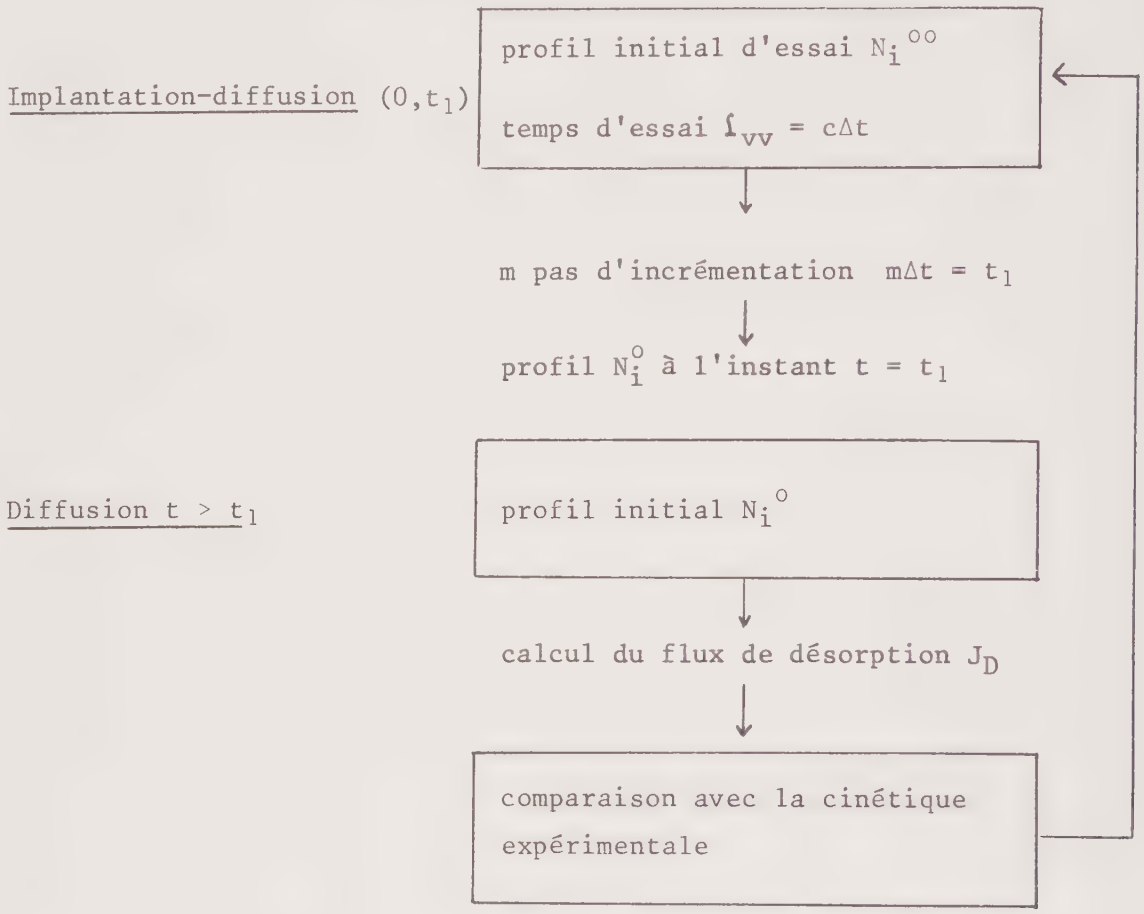
$$N_3\,[(p+1)\Delta t] = [-2N_3(p\Delta t) + N_4(p\Delta t) + N_2(p\Delta t)]\,\frac{\Delta t}{f_{vv}}$$

$$\vdots$$

$$N_n\,[(p+1)\Delta t] = [-2N_n(p\Delta t) + N_{n+1}(p\Delta t) + N_{n-1}(p\Delta t)]\,\frac{\Delta t}{f_{vv}}$$

$$\vdots$$

Les conditions initiales étant $N_i(\Delta t) = N_i^{\circ}$ et $N_1(\Delta t) = 0$. Le flux de diffusion J_D à l'instant $(p + 1)\Delta t$ est égal à $\left(N_i[(p+1)\Delta t) - N_1(p\Delta t)]\right)/\Delta t$. La comparaison entre les courbes $J_D(t)$ ainsi calculées et les courbes expérimentales permet donc d'approcher le profil d'implantation N_1° et le temps de saut en volume $\int_{vv}$ selon la procédure ci-dessous.



Le meilleur accord entre les courbes expérimentales et théoriques (Figure 3) a été obtenu en prenant :

. un profil d'implantation rectangulaire concernant les deux ou trois plans en dessous de la surface ($N_2^{oo} = N_3^{oo} = N_4^{oo}$ et $N_i^{oo} = 0$ pour $i>4$)

. des valeurs de $\int_{vv}$ correspondant respectivement à 0,3 ms à 2155 K, 1,3 ms à 2070 K et 2,2 ms à 1990 K.

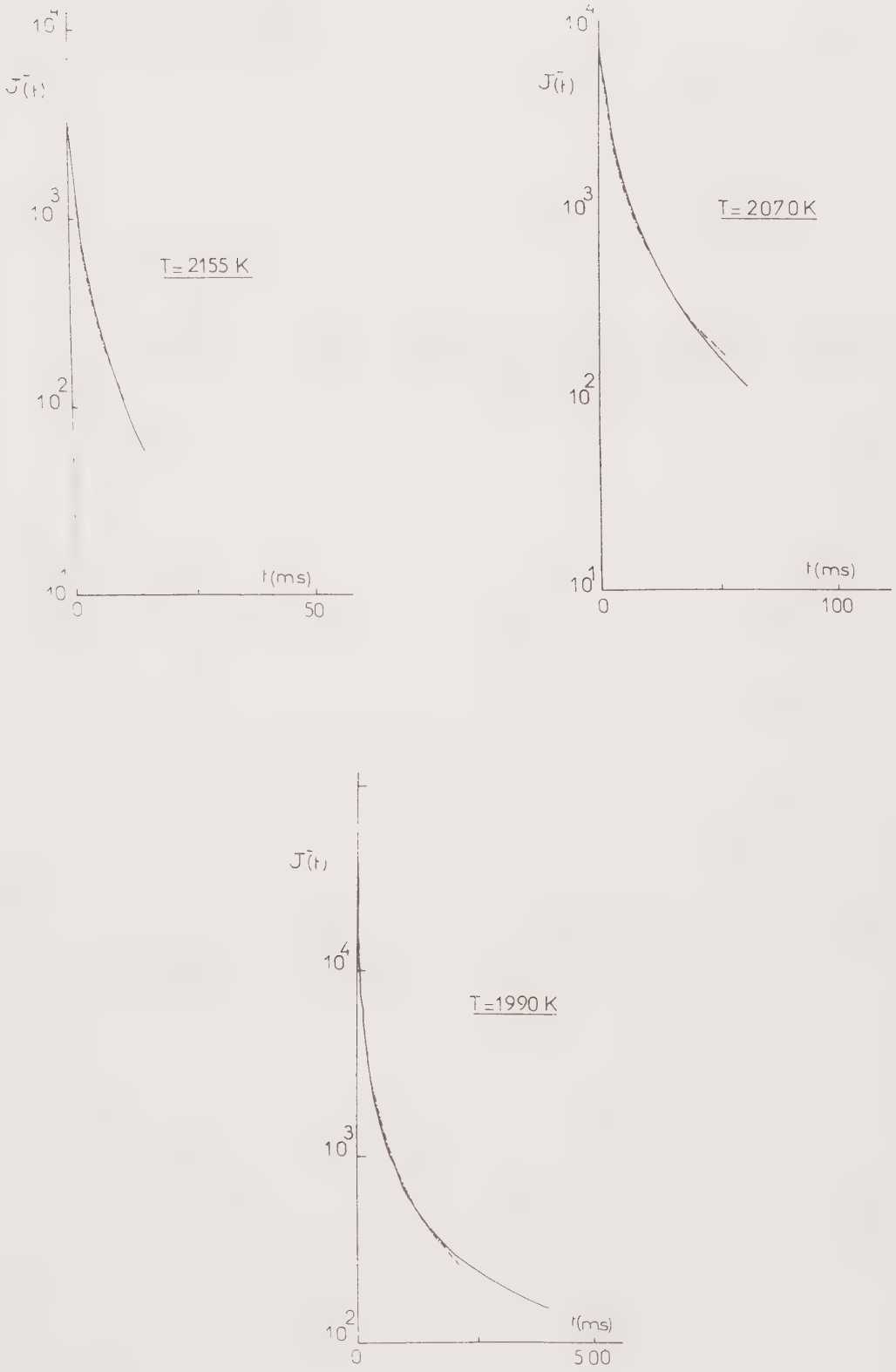


Figure 3. Cinétiques de diffusion expérimentales (——) et calculées (–·–·–) à différentes températures pour le système Cl/Mo(111)

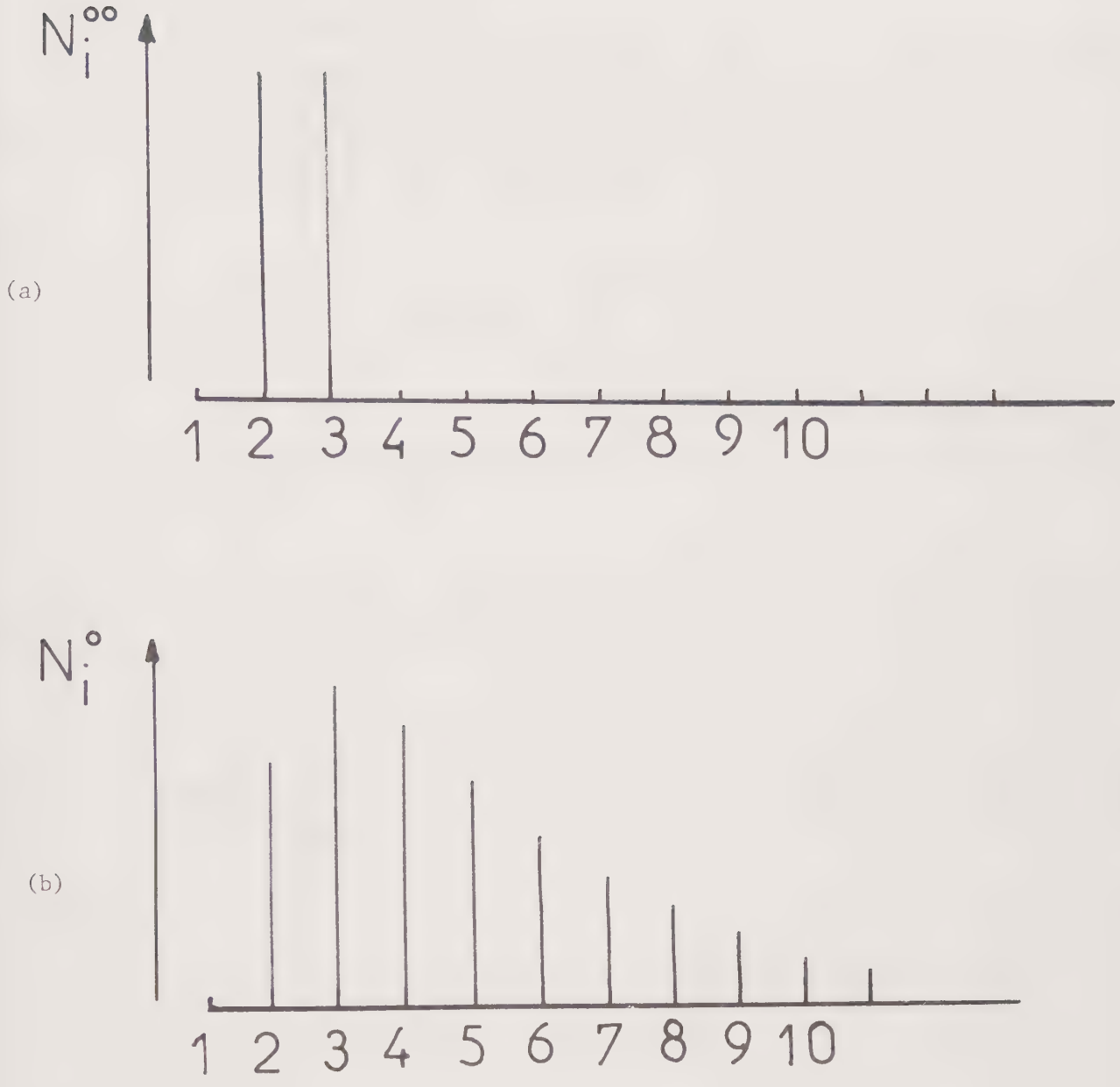


Figure 4

Profil d'implantation N_i^{oo} (a) et profil initial N_i^{o} (b) correspondant à la simulation de la cinétique de diffusion expérimentale à 1990 K

Comme dans nos expériences les ions Cl^+ ont un angle d'incidence de 45°, la pénétration que nous avons estimée est en bon accord avec la pénétration attendue pour une énergie de 2500 eV (5, Cf § II.1.A.c). Les profils N_i^{oo} et N_i^{o} correspondant à la simulation de la cinétique expérimentale à 1990 K sont montrés sur le Figure 4.

La connaissance de $\int_{vv}$ permet d'estimer le coefficient de diffusion du chlore dans le molybdène ; bien que l'on ne connaisse pas le mécanisme de diffusion de Cl dans le réseau cristallin de Mo, la distance a d'un saut élémentaire doit être voisine du paramètre cristallin ($a \backsim 3$ Å), ce qui conduit à un coefficient de diffusion ($D = a^2/\int_{vv}$) de l'ordre de 4.10^{-13} cm^2/s à 2000 K.

Nous pouvons enfin remarquer que le temps de saut de diffusion pour une température donnée est supérieur à la durée de vie d'adsorption : à 2000 K, $\int_{vv}$ est de l'ordre de 2 ms, alors que τ est de l'ordre de 0,8 ms (Cf tableau III.3). Ce résultat montre que, pour le système Cl/Mo(111), l'observation des cinétiques du premier ordre n'est possible que si la pénétration des ions Cl^+ en volume est négligeable, ce qui n'est réalisé qu'à des énergies ε faibles.

ANNEXE

Bibliographie

(1) Y. ADDA et J. PHILIBERT, "La diffusion dans les solides" tome 1 (PUF (1966).

(2) B. WEBER, J.L. PHILIPPART et A. CASSUTO, Surf. Sci. 52 (1975) 311.

(3) H.M. KRAMER et E. BAUER, Surf. Sci. 107 (1981) 1.

(4) G. BOLBACH, J.C. BLAIS, A. BRUNOT et A. MARILIER, Surf. Sci. 90 (1979) 65.

(5) G.K. WOLF, Chemical Effects of Ion Bombardment", Topics in Current Chemistry, volume 85, Springer Verlag (1979).

(6) E.G. OVERBOSCH, A.D. TENNER et J. LOS, Radiation Effects 53 (1980) 73.